

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І.І.МЕЧНИКОВА

На правах рукопису

ТІРІН Олександр Валентинович

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У ЛУЕНОГАЛОГЕНОВИХ КРИСТАЛАХ
ТА КАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОВИДНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ, ЩО
ВИЗНАЧАЮТЬ РЕСТРАЦІЮ ТРИВИМІРНИХ ГОЛОГРАМ

01.04.17

Спеціальність 01.04.17 - хімія фізика
в тому числі фізика горіння та вибуху

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

ОДЕСА - 1985



00755476 (Y)

дослідному Інституті фізики
Одеського державного університету ім.І.І.Мечникова.

- Офіційні опоненти:
- доктор фізико-математичних наук,
професор Кувшинський Миколай Георгійович
 - доктор фізико-математичних наук,
професор Михайленко Віталія Іванович
 - доктор фізико-математичних наук,
професор Шевчук Володимир Георгійович

Провідна організація - Чернівецький державний університет

Захист відбудеться "22" вересня 1995 р. о "14"⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д.05.01.06 Одеського державного університету ім.І.І.Мечникова. (270100, м.Одеса, вул.Пастера 27, НДІФ, ВФА)

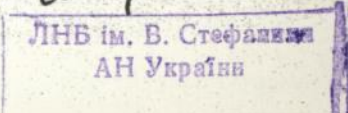
З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Одеського державного університету ім.І.І.Мечникова.

Автореферат розісланий "16" серпня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої Ради
кандидат фізико-математичних наук,
доцент

Смаг

С.В.МАРГАШУК



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток та практичне застосування тривимірної голографії стримується через відсутність необхідних реєструючих середовищ (РС). Для того, щоб найбільш яскраво проявилися властивості тривимірних голограм, товщина світлочутливого шару повинна складати ≈ 100 мкм і більше. Світлочутливі емульсії, що широко застосовуються у двовимірній голографії (срібногалогенові, на основі біхромованої желатини та ін.), забезпечують фіксацію голограми у шару товщиною не більш як ≈ 20 мкм. Тому пошук і розробка РС для тривимірної голографії на цей час є насущною та актуальною проблемою, що значною мірою визначає її успішний розвиток.

У розробці РС для тривимірних пропускання голограм (ТПГ) намітилися два підходи. Перший з них зв'язаний з удосконаленням хіміко-фотографічної обробки світлочутливого середовища і являє собою двоступінчастий процес. На першій стадії - експонуванні фотошару - РС відіграє пасивну роль, запам'ятовуючи розподіл інтенсивностей пучків, що пройшли через неї. На другій стадії цей розподіл посилюється і фіксується з допомогою використання різноманітних хіміко-фотографічних обробок. Можливість підсилення й закріплення дії випромінювання на РС забезпечує двоступінчастому процесу такі важливі переваги, як висока чутливість до запису та стабільність збереження записаної голограми. Проте ці матеріали не придатні для вирішення задач оперативного запису, обробки й перетворення змінюваних в часі хвильових фронтів, що вимагає багаторазової реєстрації та витирання інформації.

Другий шлях полягає у переході до РС, що зовсім не вимагають якої-небудь проміжної обробки і змінюють свої оптичні характеристики безпосередньо під дією випромінювання, що падає на них й формує в об'ємі середовища динамічну голограму. Для таких динамічних голограм стадії формування та зчитування є нерозривно зв'язаними й проходять одночасно, а самий процес "запису-зчитування" є одноступінчастим, що спричиняє до неможливості створення на їх основі оптичних елементів багаторазового використання та приладів зберігання голограм.

Особливе місце в розробці РС для тривимірної голографії займають фотохромні системи на основі адитивно забарвлених лужно-галогенових кристалів (АЗЛК) та халькогенідних скловидних

напівпровідників (ХСН). Ці матеріали мають багато переваг у порівнянні з іншими РС, як то: простоту виготовлення; високе розрізнення на молекулярному рівні; різноманіття фотоіндукованих змін; можливість реалізувати як динамічний, так і "архівний" запис, а також і оптично реверсивний запис, які не вимагають для своєї фіксації стадії хіміко-фотографічної обробки. В зв'язку з цим першими РС, на яких було запропоновано здійснювати запис тривимірних голограм і які мали всі ці властивості, були АЗЛГК (Van Heerden P.J.//Appl. Optics. -1963. -v.2 -P.392-400). Однак зазначені фотохромні РС не мали широкого використання із-за амплітудного характеру запису і, як наслідок, дуже низької ($\approx 12\%$) дифракційної ефективності (ДЕ) голограм у АЗЛГК та недостатньої вивченості механізму запису у ХСН.

Всі ці недоліки, на наш погляд, не носять принципового характеру. Справді, зміна спектру поглинання завжди супроводжується зміною дисперсії середовища, отже, існує можливість отримати при запису у фотохромному середовищі не тільки амплітудну, але й фазову модуляцію. Тим самим фотохромні системи відкривають ще одну фізичну можливість для одержання нового класу ТПГ- амплітудно-фазових. Крім цього, більшість фотохромних перетворень у АЗЛГК та ХСН є електронно-іонними фотохімічними процесами, отже, піддаються термічній активації. Це робить можливим здійснення фіксації голограм зміною температури матеріалу.

Визезазначене є достатньою підставою для того, щоб дослідження явищ, зв'язаних з дифракцією світла у ТПГ, одержаних на основі фотохімічних процесів у АЗЛГК та ХСН, утворили свій самостійний науковий напрямок. Більш ретельне та різнобічне вивчення вказаних фотохромних систем з метою усунення характерних для них недоліків відкриє нові можливості для практичного застосування оптичної дифракції на тривимірних упорядкованих структурах, що є безумовно актуальним для фізики тривимірної голографії.

Мета роботи полягала у вивченні механізмів термічно активованих фотохімічних процесів у АЗЛГК та ХСН, що використовуються для запису амплітудно-фазових ТПГ з високою ДЕ і створенні на їх основі об'ємних молекулярних дифракційних структур для оптико-електронних приладів різноманітного призначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

- розробити методики та провести комплексні дослідження електрофізичних й оптичних властивостей АЗЛГК і ХСН у процесі фотохімічних перетворень, відповідальних за об'ємний голографічний запис;

- розробити засоби контролю у широкому спектральному діапазоні просторової модуляції коефіцієнту поглинання та показника заломлення фотохромного середовища у процесі формування в ній амплітудно-фазової ТПГ;

- встановити закономірності та механізми керування параметрами матеріалів як середовищ для запису амплітудно-фазових ТПГ шляхом різноманітних факторів (складу, структури, умов одержання, опромінення, термообробки та ін.);

- розробити на основі встановлених закономірностей та специфічних властивостей термічно активованих фотохімічних процесів у АЗЛГК та ХСН нові способи об'ємного голографічного запису, що забезпечує одержання оптично стійкої тривимірної молекулярної дифракційної структури з керованими параметрами;

- вивчити дифракцію світла на таких структурах і розробити на їх основі оптичні елементи для оптико-електронних приладів різноманітного призначення.

Для рішення поставлених задач використані технологічні методи керування властивостями матеріалів шляхом легування їх домішками та зміною стехіометрії, а також методи когерентної оптики, голографії, діелектричних втрат, спектроскопії, фотопровідності. Робота в цілому експериментальна, але окремі розділи мають методичний та розрахунково-аналітичний характер.

Наукова новизна результатів складається у наступному:

1. Вперше на основі розроблених методів і способів вимірів розвинено системний підхід і проведені комплексні дослідження процесу запису і характеристик амплітудно-фазових ТПГ у АЗЛГК та монолітних ХСН. При цьому:

- експериментально виявлено наявність у таких матеріалах декількох конкуруючих фотоіндукованих процесів, що призводять до запису амплітудних і фазових компонент голограм, що не зміщені або зміщені по фазі на π відносно записуючої інтерференційної картини. Характер зазначених процесів залежить від температури, при якій відбувається запис голограм;

- при реєстрації тривимірних пропускаючих дифракційних решіток (ТПДР) використана система просторової стабілізації записуючої

Інтерференційної картини;

- виміряна дисперсія амплітуд модуляції коефіцієнтів поглинання та заломлювання для ПДР у широкій спектральній області, достатній для застосування співвідношення Крамерса-Кроніга;

- виявлено нові ефекти, зв'язані з дифузією, виборчим руйнуванням й анізотропією центрів світлочутливості та носіїв інформації, розсіянням світла, несинусоїдністю профілю решітки, що впливають на властивості ПДР, які реєструються;

- селективні властивості амплітудно-фазових ПДР використані для створення приладів і пристроїв принципово нового класу.

2. Вперше експериментально проведений аналіз фізичних причин, що викликають феноменологічно одні й ті ж явища діелектричних втрат при об'ємно-зарядовій та дипольній поляризації у АЗЛК та монолітних ХСН на основі сульфїду миш'яку. При цьому:

- виявлена залежність релаксаційних діелектричних втрат від амплітуди напруги, що прикладається;

- з'ясована природа релаксаційних максимумів, щодо походження яких не було однозначного погляду;

- здійснено новий методичний підхід до виміру провідності та фотопровідності;

- встановлено наявність декількох механізмів переносу носіїв заряду у Аs-3. При низьких температурах спостерігається стрибова провідність, яка обумовлена тунельними переходами носіїв з одного дефекту на другий, а при високих - "зонна" провідність по делокалізованому або локалізованому стану поблизу порога рухливості;

- виявлена стрибова фотопровідність матеріалів системи Аs-3 нестехіометричного складу із надлишком сірки.

3. Вперше виконано комплекс досліджень по вивченню основних змін, що відбуваються у оптичних, діелектричних та фотоелектричних властивостях АЗЛК і монолітних ХСН у процесі термо- й фотохімічних перетворень. Експериментально встановлено, що:

- коагуляція F-центрів у колоїдні центри призводить до генерації вільних катіонних вакансій та центрів акцепторного типу, що знаходяться у термодинамічній рівновазі з колоїдами;

- йонні процеси, що обмежують швидкість фотохімічних перетворень F-центрів у АЗЛК, не залежать від вигляду домішки, продуктів фотолізу й визначаються рухливістю бівакансії з енергією активації

$\approx 0,65$ еВ;

- у кристалах КСІ з домішкою кальцію та гідроксильних іонів фотоліз F-центрів ($T > 200^\circ\text{C}$) супроводжується утворенням продуктів, що не поглинають у видимій та ближній ІЧ-області спектру;

- фотопотемніння та фотопросвітлення, що спостерігаються у Аs-З при $T > 120^\circ\text{C}$, ініціюються вільними носіями при участі власних дефектів (D-центрів) й не є взаємооберненими. Фотопотемніння пов'язане з перезарядкою, а фотопросвітлення - зі зменшенням концентрації D-центрів внаслідок фотохімічних реакцій.

Практичне значення

1. Розвинені елементи теорії і методики дослідження фотохімічних процесів у діелектриках та скловидних напівпровідниках, а також визначення оптичних параметрів амплітудно-фазових ППР, записаних на їх основі.

2. Розроблені РС, що працюють в режимі запису негативного чи позитивного зображення у реальному масштабі часу.

3. Запропонована технологія виготовлення методами голографічної оптики об'ємних дифракційних структур, що становлять комбінацію з ПДР. На основі таких елементів розроблені оптико-електронні прилади різноманітного призначення: для модуляції і стабілізації інтенсивності світлового променя; перетворення фазових коливань у амплітудні; для розділення світлового пучка з керованим співвідношенням інтенсивностей розділених пучків у інтервалі 0+1; для виміру в автоматичному режимі лінійних та кутових зсувів одночасно по двом координатам.

На захист виносяться наступні основні положення:

1. Методи визначення зміни коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha$ і показника заломлення Δn у амплітудно-фазовій ПДР.

2. Метод дослідження електронно-іонних процесів при фотохімічних перетвореннях у діелектриках і напівпровідниках з яскравим виразом поляризаційних та контактних явищ.

3. Методика визначення енергії утворення власних дефектів у ХСН складу Аs-З через дослідження фотоелектричних та оптичних властивостей матеріалу у процесі дефектоутворення.

4. Механізми релаксаційних діелектричних втрат, електропровідності і фотопровідності у ХСН та АЗЛГК.

5. Механізми термо- та фотохімічного перетворення F-центрів у більш складні центри забарвлення в адитивно забарвлених кристалах

хлориду калію.

6. Відкриття кореляції кінетик фотопровідності й оптичного поглинання у процесі опромінення зразків As-3 інтенсивним світлом He-Ne лазера, що дозволяє з'ясувати механізм фотохімічних реакцій, що ініційовані вільними носіями.

7. Механізм фотостимульованого заліковування власних дефектів в аморфному склі системи As-3.

8. Механізми високотемпературного голографічного запису у моноклітичних ХСН складу As-3 та АЗЛГК (А.с.№1459490).

9. Нові фотохромні кристали на основі АЗЛГК, що леговані домішками, і методи оптичного запису в них, які можна застосувати для створення елементів оптичних систем (А.с.№533079, №686523, №686524, №1327705).

10. Технологія виготовлення методами голографічної оптики об'ємних дифракційних структур, що становлять комбінацію з ППДР й використання їх у вигляді оптичних елементів для оптико-електронних приладів різноманітного призначення (А.с. №1053056, №1437682, №1426186, №1657948, №1698855).

11. Відкриття для несинусоїдних решіток з сильним зв'язком не одного, а як мінімум двох додаткових кілець розсіяння та їх інтерпретація.

Апробація роботи. Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на Всесоюзній конференції "Фізика діелектриків та перспективи її розвитку" (Ленінград, 1973), Витязія сесії комісії з хімії фотографічних процесів АН СРСР, присвяченія 250-річчю АН СРСР (Одеса, 1974), Міжнародній конференції "Аморфні напівпровідники-78" (Пардубіце, 1978), II-ї Республіканській конференції "Фотоелектричні явища у напівпровідниках" (Одеса, 1982), Всесоюзній нараді "Фотохімічні процеси реєстрації голограм" (Ужгород, 1982), VII Всесоюзному семінарі з оптичних та електрооптичних методів і способів передачі, перетворення, переробки та збереження інформації (Москва, 1982), V-ї Всесоюзній конференції з голографії (Рига, 1985), 69-ому Конгресі Італійського фізичного товариства (Месіна, 1983), V-ї Всесоюзній конференції "Безсрібні та незвичайні фотографічні процеси" (Суздаль, 1986), Республіканській науково-технічній конференції "Голографічний кореляційний аналіз й реєструючі середовища" (Київ, 1986), VI-ї Всесоюзній конференції з голографії (Вітебськ, 1990), III, IV Всесоюзних конференціях з фі-

зики й технології тонких напівпровідникових плівок (Івано-Франківськ, 1980, 1993), Міжнародному семінарі "Lamelladisi-91", Лазерна мікротехнологія та лазерна діагностика поверхні (Чернівці, 1991), 15 і 16-й науково-технічних конференціях "Високошвидкісна фотографія, фотоніка та метрологія швидкодучих процесів" (Москва, 1991, 1993), V-й Міжнародній конференції по хімічним сенсорам (Рим, 1994).

Публікації. Матеріали дисертації надруковані в 41-й науковій статті, у 13 тезах зазначених вище конференцій і захищені 10-ма авторськими свідоцтвами. Всього 64 публікації.

Участь автора в одержаних результатах, викладених у дисертації: авторові належить обґрунтування й вибір напрямку досліджень, постановка всіх задач на різних етапах виконання роботи, аналіз теоретичних і експериментальних результатів, з також формулювання висновків й написання статей.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, закінчення та списку літератури. Вона містить 250 сторінок машинописного тексту, 109 малюнків та список літератури, який складає 451 найменування. Загальний об'єм роботи 413 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі дана історія питання, обґрунтована актуальність напрямку досліджень, формулюється мета та завдання роботи.

В першому розділі розглянуті способи одержання методами голографної оптики амплітудно-фазової ППДР, основні положення теорії дифракції світла на таких решітках, а також методи дослідження фотохімічних процесів в РС. Методи засновані на визначенні основних голографічних параметрів решітки у процесі її запису і дослідженні фотодіелектричних втрат у світлочутливому матеріалі. Зазначені методи характеризуються високою чутливістю й дозволяють вивчати фотохімічні процеси при надто малих мірах перетворення вхідної речовини (Зверьков В.А., Савельев В.В., Ванников А.В.//УФН-1990,-Т.28.-С.89-102). Крім цього, використання методу фотодіелектричних втрат дозволяє: позбавитися від контактних та поляризаційних явищ, які приводять до необоротних змін фотоелектричних властивостей сполук, що досліджуються; розрізнити міграцію носіїв заряду по нелокалізованим та локалізованим станам;

вимірювати у високоомних матеріалах пavidкюдчї електронно-їонні процеси; здійснювати контроль за приймаючими участь у фотохімічних реакціях електрично нейтральними комплексами, що складаються з заряджених точкових дефектів (домішка-вакансія, дві вакансії та іон).

Голографічні методи дослідження, на відміну від запропонованих раніше, дають можливість здійснити спектральні дослідження коефіцієнта поглинання

$$\Delta\alpha(x) = \overline{\Delta\alpha} + \Delta\alpha_0 \cdot \cos(Kx + \Delta\Phi_0) \quad (\text{амплітудна складова}) \quad (1)$$

і показника заломлювання

$$\Delta n(x) = \overline{\Delta n} + \Delta n_0 \cdot \cos(Kx + \Delta\Phi_n) \quad (\text{фазова складова}) \quad (2)$$

світлочутливого середовища в діапазоні, достатньому для використання співвідношення Крамерса-Кроніга, а також встановити фазові зсуви, відповідно, амплітудної ($\Delta\Phi_0$) та фазової ($\Delta\Phi_n$) компонентів решітки, що реєструється відносно записуючої інтерференційної картини

$$I(x) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + \cos Kx), \quad (3)$$

що має важливе значення для з'ясування ролі дифузійних процесів у механізмі голографічного запису.

Для роздільного визначення $\overline{\Delta\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, та Δn_0 у широкому спектральному діапазоні без використання когерентного світла, необхідно виміряти інтенсивності дифрагованого $I_1(\theta)$ й проходячого $I_2(\theta)$ пучків при освітленні решітки монохроматичним світлом під кутом Бреґга (θ) та інтенсивність проходячого небреґгівського пучка $I_0(\delta)$ ($I_0(\delta) \neq 0$), тоді

$$\overline{\Delta\alpha} = \frac{\cos\theta}{2L} \ln \left[\frac{I_1(\theta)}{I_2(\theta)} \right], \quad (4)$$

$$\Delta\alpha_0 = \frac{\cos\theta}{L} \operatorname{arccosh} \left[\frac{I_1(\theta) + I_2(\theta)}{I_0(\delta)} \right], \quad (5)$$

$$\Delta n_0 = \frac{\lambda \cos\theta}{4\pi L} \operatorname{arccos} \left[\frac{I_1(\theta) - I_2(\theta)}{I_0(\delta)} \right], \quad (6)$$

де L - товщина решітки, λ - довжина хвилі зчитуючого світла.

Для рішення завдання, зв'язаного з визначенням $\overline{\Delta\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, Δn_0 , $\Delta\Phi_0$ та $\Delta\Phi_n$ в реальному масштабі часу, нами пропонується метод, оснований на тому, що в процесі запису решітки двома збіжними пучками світла рівної інтенсивності I_0 аналізується залежність інтенсивностей проходячих через решітку пучків світла I_1 і I_2 від штучно внесеного фазового розузгодження двох пучків світла, що формують решітку. Указане розузгодження створюється короткочасною

$$X_1 = -\sqrt{2} I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{2 \cdot \Delta \alpha \cdot L}{\cos \theta}\right\} \cdot \operatorname{sh} 2\nu_m \cdot \cos \Delta \Phi, \quad (12)$$

$$Y_1 = -\sqrt{2} I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{2 \cdot \Delta \alpha \cdot L}{\cos \theta}\right\} \cdot \sin 2\nu_m \cdot \sin \Delta \Phi, \quad (13)$$

тоді

$$\Delta \Phi = \operatorname{arctg}\left\{\frac{Y_1}{X_1} \cdot \frac{a}{\delta}\right\}. \quad (14)$$

Із (14) виходить, що в точці 1 (мал.1) $\Delta \Phi = 0$, в точці 2 $-\Delta \Phi = \pi$.

Другий розділ присвячено вивченню механізму фотохімічної коагуляції F-центрів у АЗЛК без домішок та з спеціально впровадженими катіонною й аніонною домішками. Виявлено ряд нових фактів, що не вкладаються у рамки раніше пропонованих моделей для аналізу фотохімічної коагуляції F-центрів в цих кристалах: утворення проміжних центрів, відповідальних за зменшення фотопровідності і наведене поглинання з максимумом на 720 нм; зникнення релаксаційного максимуму, що обумовлений поляризацією комплексів "домішковий двовалентний іон - катіонна вакансія"; генерація катіонних вакансій і центрів акцепторного типу, що знаходяться у термодинамічній рівновазі з колоїдами; утворення продуктів фотолізу, що не поглинають у видимій та ближній ІЧ-області спектру та ін.

Для пояснення механізму коагуляції F-центрів з урахуванням одержаних результатів припускається, що внаслідок фототермічного руйнування F-центру виникає бівакансія, яка мігрує або до домішкового іону з утворенням F_A - чи Z_1 -центру, або до незбудженого F-центру з утворенням проміжного M_{\square} -центру (два F-центри поблизу катіонної вакансії), який після відділення катіонної вакансії перетворюється у M-центр. В утворенні бівакансії беруть участь в першу чергу ті катіонні вакансії, які розташовані поблизу F-центрів й знаходяться з ними у взаємодії (F_{\square} -центр). Ця взаємодія проявляється в тому, що у кристалах, що містять у собі F-центри, провідність, яка обумовлена катіонними вакансіями, зменшується, а довгохвильовий хвіст F-смуги поглинання зростає.

Той факт, що утворення M-центрів проходить через стадію формування проміжних M_{\square} -центрів, дозволяє також пояснити, чому при достатньо великій залишковій концентрації F-центрів створення M-центрів припиняється і починають виникати на основі M-центрів більш великі F_{\square} -центрові кластери. Згідно нашому уявленню про меха-

нізм утворення м-центрів, цей процес контролюється розподілом електронів на центрах забарвлення. Якщо цей розподіл визначається квазірівнем Фермі, що лежить вище енергії залягання рівня M_{\square}^{-} -центру (M_{\square}^{-} - центр, що захопив електрон), то м-центри утворюються. Якщо ж квазірівень Фермі розташується нижче M_{\square}^{-} -центру й вище m^{-} -центру (м-центр, що захопив електрон), то виникнення м-центрів припиняється. Зниження квазірівня Фермі зумовлено накопиченням м-центрів у процесі засвітлення. З цього моменту бівакансії будуть захоплюватися м-центрами і утворювати більш великі кластери з F-центрів.

Другою можливою причиною уповільнення процесу утворення м-центрів є зменшення існуючої до опромінення в кристалі концентрації F-центрів. Створення таких нових структур замість тих, що беруть участь у реакції утворення м-центрів, можливо за рахунок міграції катіонної вакансії до F-центру, що вимагає порівняно великої енергії активації $\approx 0,8$ еВ, й тому інтенсивно може протікати тільки при підвищених температурах. В цьому випадку практично всі F-центри можуть зв'язуватися у кластери, що становлять квазіметалічні утворення (X-центри) досить великих розмірів (10 нм і тай більше). Катіонні вакансії, що забезпечують процес коагуляції F-центрів, після виникнення X-центрів вивільнюються, що й спостерігається в експерименті.

У заключній частині розділу розглянуті питання, зв'язані з розподілом гідроксильних іонів й залежністю комплексоутворення від міри компенсації домішок в кристалах хлориду калію, а також процес фототермічного руйнування F-центрів у таких кристалах. Показано, що залежно від умов компенсації катіонних домішок аніонними можуть утворюватися комплекси, що мають різноманітну структуру, яка проявляється у різниці між термічною стійкістю й характером взаємодії цих комплексів з F-центрами. Процес оптичного руйнування F-центрів в таких кристалах супроводжується заповненням аніонних вакансій іонами водню (H^{-}) та кисню (O^{-}), що виникають внаслідок розриву зв'язків у гідроксильній групі OH. Поглинання центрів H^{-} та O^{-} приходиться на ближню ультрафіолетову область спектру. У видимій та ближній ІЧ-області спектру для такого процесу можна добитися практично повного обезбарвлення кристалу.

У третьому розділі подані результати досліджень термо- та фотохімічних перетворень у монолітних XCN складу As-S. Запис оптичної інформації у таких матеріалах He-Ne лазером найбільш ефективно

здійснюється при достатньо високих температурах, близьких до їх температури розм'якшення T_g (120–180°С). При цих температурах фотолюмінесценція та фотоіндукований сигнал ЕПР відсутній і тому особливу роль в цьому випадку набувають дослідження електричних і фотоелектричних властивостей ХСН у процесі фотохімічних реакцій. Таким чином, при з'ясуванні механізму високотемпературних фотохімічних перетворень постають питання взаємозв'язку фотоіндукованих змін оптичних і фотоелектричних властивостей ХСН, а також про можливість опису цих змін з єдиних позицій. Як показали дослідження, рішення цих питань досить успішно можна здійснити у рамках моделі D-центру, що є атом халькогена (С) у незвичайних конфігураціях зв'язку C_1^0 , C_2^0 , C_3^+ , C_1^+ де нижній індекс означає координацію центрів (число хімічних зв'язків), а верхній – зарядовий стан.

Розглянемо ряд виявлених нами характерних особливостей фотопровідності системи As-S, що виділяють ці матеріали серед інших ХСН:

1. Залежність енергії активації стаціонарної фотопровідності $\Delta\sigma_{ст}$ від інтенсивності збуджуючого світла: після досягнення певного рівня інтенсивності освітлення енергія активації зменшується вдвічі (від 0,6 до 0,3 еВ для As₂S₃).

2. Своєрідність процесу тривалих релаксацій (спаду) фотопровідності у області температурної активації: миттєвий час релаксації τ_c зростає у міру того, як збільшується температура, що раніше в других напівпровідниках не спостерігалось.

3. В режимі слабкого фотовідгука ($\Delta\sigma_{ст} < \sigma_f$) фотострум активацино зростає з температурою, хоч відомі теоретичні моделі фотопровідності ХСН в даному випадку прогнозують зменшення фотоструму з температурою. Треба підкреслити незвичайність цього явища, бо навіть у близьких до As-S по властивостям матеріалах складу As-Se і As-Te у області слабкого фотовідгуку спостерігається термічне гасіння фотопровідності.

4. Положення максимуму температурної залежності $\Delta\sigma_{ст}$ не залежить від інтенсивності збуджуючого світла: у випадках як сильного, так і слабкого фотовідгуку температура максимуму співпадає з температурою розм'якшення матеріалу T_g .

Показано, що перші три з перелічених вище особливостей пов'язані тільки з процесами у електронній підсистемі. Так, зміну енергії активації $\Delta\sigma_{ст}$ в рамках моделі D-центрів можна пояснити

зміною каналу рекомбінації нерівноважних носіїв, а саме: при низьких інтенсивностях збуджуючого світла переважає міжцентрова рекомбінація $2D^{\circ} \rightarrow D^+ + D^-$ (15)

І енергія активації фотопровідності становить собою енергетичний зазор E_{vo} між акцепторним рівнем D° -центру і валентною зоною. При високих інтенсивностях основну роль відіграє захоплення вільних дірок на рівні D° -центрів ($D^{\circ} + e^+ \rightarrow D^+$) і енергія активації фотопровідності відвічі менша, ніж при тунельній рекомбінації. Така інтерпретація дозволила визначити положення рівню D° -центрів у забороненій зоні (для As_2S_3 , $E_{vo} \approx 0,6$ еВ).

Зміною каналу рекомбінації в процесі тривалих релаксація фотопровідності (ТРФ) пояснюється й збільшення τ_c з температурою. Справді, на ділянці неекспоненційного спаду фотопровідності, який і досліджувався нами, τ_c подається виразом $\tau_c \approx [\gamma N_0]^{-1}$, де N_0 - концентрація нерівноважних D° -центрів, а γ - коефіцієнт міжцентрової рекомбінації (15). Звідси виходить, якщо в стаціонарних умовах основним каналом рекомбінації було пряме захоплення, а ТРФ визначалася тунельною рекомбінацією (15), то τ_c повинно зростати із збільшенням температури, бо величина γ слабо залежить від температури, а $N_0(T) \approx \exp(E_{vo}/2T)$ і різко спадає з збільшенням температури.

Третю характерну особливість фотоелектричних властивостей в системі $As-S$ ми також зв'язуємо з тією обставиною, що γ слабо залежить від температури. Справді, як показано Моттом, у випадку слабого фотовідгуку фотопровідність залежить від температури по закону $\Delta\sigma \approx \exp\left\{\frac{U+2\alpha-2E_{vo}}{2kT}\right\}$, де α - енергія активації реакції (15), U - енергія, що виділяється при такій реакції. В As_2S_3 , $U \approx 2E_{vo}$ і тому при слабкому фотовідгуку фотопровідність спадає з підвищенням температури.

В As_2S_3 співвідношення поміж параметрами U і E_{vo} інше. Величина U , знайдена нами по результатам вимірів темнотної електропровідності σ_T , складає (0,7+0,8) еВ. Значення E_{vo} , виявлене по даних стаціонарної фотопровідності, складає 0,6 еВ. Тому фотопровідність може термічно активуватися й при слабкому фотовідгуку, якщо $2E_{vo} > U+2\alpha$. Останнє не суперечить оцінкам α , визначеним з температурної залежності.

Отже, специфіка процесів рекомбінації обумовлює перші три з перелічених вище особливостей фотоелектричних властивостей у системі $As-S$. Існування максимуму температурної залежності $\Delta\sigma_T$, положення якого співпадає з T_0 , й не залежить від інтенсивності

збуджуючого світла, може бути обумовлено тільки збільшенням концентрації дефектів при наближенні до T_g . Це підтверджується також значним збільшенням енергії активації коефіцієнта оптичного поглинання світла He-Ne лазера в цій області температур, що і спостерігалось нами.

Основоючись на наших поданнях щодо природи температурного максимуму $\Delta\sigma_{ct}$, можна визначити енергію утворення (w) власних дефектів у матеріалах системи As-S. Справді, якщо зростаюча вітка максимуму температурної залежності має вигляд $\Delta\sigma_{ct} \approx \exp(-E_c/kT)$, а та, що спадає - $\Delta\sigma_{ct} \approx \exp(E_c/kT)$, де $E_c = w - E_p$, то звідси виходить, що $w \approx 0,7$ еВ. Це значення практично співпадає з енергією активації температурної залежності коефіцієнту поглинання світла He-Ne лазера у високотемпературній області. Проведена нами оцінка величини w при температурах, достатніх для ефективного утворення власних дефектів у матеріалі, здається більш точною, ніж непрямі її оцінки на основі даних по дослідженню фотоіндукованого сигналу ЕПР і фотолюмінесценції, що спостерігаються у ХСН лише при $T < 77$ К.

Мале значення енергії дефектоутворення, а також той факт, що ця енергія співпадає з визначеною нами незалежним чином величиною двоелектронної кореляційної енергії U , свідчить про те, що власними дефектами у матеріалах, що досліджуються нами, є D-центри.

Треба визначити, що при температурах, що перевищують T_g , положення рівня Фермі не змінюється, про що свідчить сталість енергії активації σ_7 при $T > T_g$. Цей факт можна розглядати, як свідчення утворення у рівній кількості позитивно та негативно заряджених дефектів, посередині поміж рівнями яких розташований рівень Фермі.

Як відомо, процеси фотопотемніння та фотопросвітлення (відповідно, зсув краю фундаментального поглинання у довго- або короткохвильову область), що спостерігаються у плівкових зразках ХСН при низьких температурах, звичайно інтерпретуються на основі конфігураційної моделі, що передбачає термооптичні переходи між основним та метастабільним станами у ХСН, і у рамках цієї моделі є зворотніми квантовомеханічними переходами. Для з'ясування питання про обґрунтованість подібних подань для високотемпературних перетворень у монолітних ХСН ми досліджували кінетику зростання фотоструму в склі трисульфиду миш'яку при опроміненні їх інтенсивним світлом He-Ne лазера при температурах вище 100°C . При цьому було виявлено:

1. Інерційність процесу релаксації фотоструму зростає при

збільшенні інтенсивності збуджуючого світла. Це явно вказує на те, що в матеріалі відбуваються фотоструктурні перетворення, а не на просту перезарядку глибоких центрів, яка під дією більш інтенсивного світла повинна була б тільки прискорюватися.

2. Для інтенсивностей світла порядку 0,1 Вт/см спостерігалася складна кінетика релаксації квазістаціонарного значення фотоструму і оптичного пропускання. Спочатку має місце зменшення оптичного пропускання та фотоструму (фотопотемніння), яке після цього змінюється більш повільним процесом зростання оптичного пропускання та фотоструму (фотопросвітленням).

Спостережена в процесі освітлення зміна фотопотемніння фотопросвітленням посвідчує, на наш погляд, про те, що процеси, відповідальні за ці ефекти, не є зворотними з мікроскопічної точки зору.

Одержані експериментальні дані дозволяють висунути наступну модель фотоструктурних перетворень у склі трисульфиду миш'яку. Під дією світла He-Ne лазера внаслідок $C_1^+ + h\nu = C_1^0 + e^-$; $C_2^+ + h\nu = C_2^0 + e^-$ переходів генеруються електрони та дірки і виникають нейтральні стани C_1^0 і C_2^0 . Вільні носії захоплюються на C_1^- та C_2^+ -центри, що також збільшує концентрацію C_1^0 і C_2^0 . Найближчі пари нейтральних дефектів взаємодіють один з одним тунельним чином, переходячи у заряджені стани $C_1^+ + C_2^0 = C_1^- + C_2^+$. Проте може реалізуватися й інший шлях еволюції ближніх пар: центр C_1^0 переходить у енергетично більш вигідний стан C_2^0 . При цьому повинен сильно знижуватися бар'єр для утворення атомів з нормальною координацією (C_2^0) з атомів з незвичайними конфігураціями зв'язків, тобто можлива наступна послідовність реакцій:



внаслідок якої кількість власних дефектів у матеріалі зменшується. Фотостимульоване "заліковування" дефектів буде проходити до тих пір, доки воно не врівноважиться термічним утворенням дефектів із атомів з нормальною координацією:



Таким чином, під дією світла та температури у склі трисульфиду миш'яку виникають два не зворотних один одному процеси: фотопотемніння, обумовлене збільшенням перерізу поглинання фотону при утворенні D^0 -центрів з D^+ та D^- -центрів за рахунок перезарядки, та фотопросвітлення, обумовлене зменшенням концентрації власних дефектів внаслідок фотохімічної реакції та їх оптичного "заліковування".

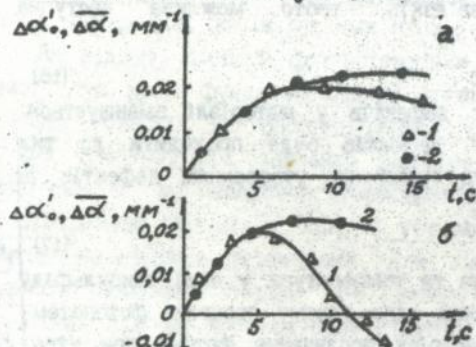
ЛІБ ім. В. Стефанива
АН України

Треба підкреслити, що в рамках запропонованої моделі фотостимульоване фотопотемніння (виникнення нейтральних D^0 -центрів) є необхідною умовою для утворення повільного процесу фотопросвітлення. Такий двоступінчастий процес фотоструктурних перетворень визначає також, як буде показано у наступному розділі, і механізм голографічного запису у склі системи $As-S$.

У четвертому розділі приводяться результати досліджень по використанню фотохімічних перетворень у ХСН та АЗЛК для голографічного запису ПДР. Необхідно визначити, що хоч фотостимульовані зміни коефіцієнтів оптичного поглинання $\Delta\alpha$ та заломлювання Δn описані в багатьох роботах, проте фотоіндуковані процеси, що відбуваються в періодичному інтерференційному полі при голографічному запису, досліджені недостатньо. Це пов'язано з тим, що використання для аналізу голографічного запису даних, одержаних при однорідному засвітленні зразків, виявляється не зовсім коректним, бо цілком не враховується можлива дифузія носіїв заряду та точкових дефектів поміж областями з неоднаковим освітленням. Для з'ясування механізму голографічного запису важливе значення має визначення характеристик голограми безпосередньо в процесі її реєстрації. Зазначене завдання може бути вирішене на підставі запропонованих нами методів виміру, розглянутих у першій главі.

Як показали дослідження, високотемпературний запис у As_2S_3 під опроміненням He-Ne лазера розпочинається при температурі $\approx 100^\circ C$ і характеризується наступними властивостями:

а) значення $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ і зростають в процесі запису (мал.2а);



Мал.2 Кінетики зміни $\Delta\alpha'$ (1) та $\overline{\Delta\alpha}$ (2) при запису тривимірної решітки у As_2S_3 променем He-Ne лазера для $T=100^\circ C$ (а) і $T=150^\circ C$ (б). $\Delta\alpha' = \Delta\alpha_0 \cos \Delta\phi$; де $\Delta\alpha_0 > 0$, а $\cos \Delta\phi = \pm 1$.

б) на протязі всього часу запису і точка на екрані осцилографа знаходиться у положенні 1 (мал.1), значить, решітка, що формується, не зміщена відносно розподілу інтенсивності записуючого ПР світла

(ΔE=0);

в) тривалість стирання решітки при температурі запису ≈ 2 хв., при кімнатній же температурі решітка термічно стійка, хоч достатньо легко стирається при засвітленні її світлом з області власного поглинання матеріалу (оптична нестійкість);

г) нижній кордон інтервалу температур, при якому починається запис ($\approx 100^\circ\text{C}$), відповідає найменшій температурі встановлення термодинамічної рівноваги реакції $D^{\circ} = D^{-} + e^{+}$; (18)

д) енергія активації запису дорівнює $0,35 \pm 0,05$ еВ, що складає приблизно половину енергії від рівня D° -центру до валентної зони $E_{\text{во}}/2 = (0,3 \pm 0,4)$ еВ.

Перелічені властивості свідчать про те, що в даному випадку виникають поляронна (визначається просторовою неоднорідністю розподілу D° -центрів) та біполяронна решітки. Біполяронна решітка зумовлена просторовою неоднорідністю розподілу D^{-} - і D° -центрів, її виникнення пов'язане з дифузійю дірок поміж освітленими та неосвітленими областями інтерференційної картини (Стіс Л.Е. // ФН. - 1990. - Т. XXVI. - С. 41-45). Збіг значень $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ дозволяє укласти, що практично всі нерівноважні D° -центри, що утворюються під дією світла, приймають участь у формуванні решітки.

З підвищенням температури зразка ($T > 120^\circ\text{C}$) починає виявлятися двостадійний характер запису. Це, насамперед, виходить із складного вигляду залежності $\Delta\alpha'$ від t і неспівпадіння величин $\overline{\Delta\alpha}$ та $\Delta\alpha_0$ на пізніх стадіях запису (мал. 2б). Спочатку, як і раніше, утворюються D° -центри, відповідальні за збільшення середнього поглинання, і формується поляронна решітка, не зміщена щодо розподілу інтенсивності записуючого світла. Після цього решітка, що виникла, стирається і з'являється решітка, амплітудна та фазова компоненти якої зміщені на π (точка на екрані осцилографа переміщується в процесі запису з положення 1 у положення 2 (мал. 1)). Для зміщеної решітки нижче $T < 120^\circ\text{C}$ спостерігається висока термічна та оптична стійкість, а дифракційна ефективність сягає 90%.

При формуванні зміщеної решітки внаслідок стирання поляронної $\overline{\Delta\alpha} > \Delta\alpha_0$ (мал. 2б). Наведена нерівність виконується тільки в разі дифузії D° -центру поміж областями з неоднаковою освітленістю. Значить, визначальним механізмом утворення зміщеної решітки є саме дифузія D° -центру. Якби стирання поляронної решітки діялося згідно реакції (16), то повинно було б виконуватися $\overline{\Delta\alpha} = \Delta\alpha_0$ й зменшення

амплітуди модуляції коефіцієнту поглинання $\Delta\alpha$, супроводжувалося б зменшенням $\overline{\Delta\alpha}$, що не спостерігалось. Процес витирання поляронної решітки значно прискорюється при зменшенні періоду решітки, що записується, це також свідчить про дифузійний механізм утворення зміщеної решітки.

Механізм дифузії D° -центру у As_2S_3 , зв'язаний з взаємним перетворенням дефектів S_2° та S_1° . Таке перетворення дефектів енергетично більш вигідно, якщо воно здійснюється через викид та захоплення дірки цими дефектами $S_2^{\circ} \rightleftharpoons S_1^{\circ} + e^+ \rightleftharpoons S_1^{\circ} \rightleftharpoons S_2^{\circ}$ (реакція (16)). Результатом дифузії D° -центрів (відповідно й запису) є порушення просторово однорідного термодинамічно рівноважного розподілу дефектів (D-центрів). Тому вказаний запис проходить при температурах ($T > 120^{\circ}C$), коли настає динамічна рівновага не тільки для реакції (16), але й для реакції $D^{\circ} + e^+ \rightleftharpoons D^+$, що потребує порівняно з реакцією (16) більших енергетичних затрат.

Для відпалених зразків $As-S$ нестехіометричного складу з надлишком сірки може спостерігатися запис, механізм якого відрізняється від описаних вище. Зазначений запис діється при температурі $\approx 60^{\circ}C$ й характеризується такими властивостями:

а) в процесі запису величина $\Delta\alpha$ зростає;

б) амплітудна і фазова компоненти решітки не зміщені щодо розподілу інтенсивності світла, що утворює решітку;

в) неструктивне зчитування світлом з області власного поглинання матеріалу можна здійснювати не тільки при температурі запису, але й при більш високих температурах;

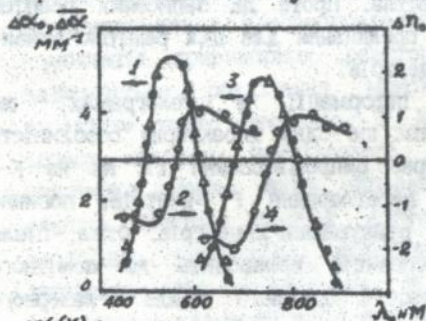
г) існує чіткий верхній кордон запису ($T_{gr} \approx 115^{\circ}C$), перевищення якого хоч на невелику величину ($\approx 1^{\circ}C$) приводить до стрибкового припинення запису та стирання решітки.

Наведені результати дозволяють укласти, що у досліджених зразків оптичний запис визначається утворенням мікроскопічних крапель фази сірки, що відбувається за рахунок дифузії D° -центрів, які є надлишковими атомами сірки у вільному стані S_0° , що виникають під дією світла в місцях, де $I(x) > 0$. Атоми сірки S_0° , що створюються, дифундують в область мінімуму освітленості і тут на дефектних парах ($S_2^+ - S_1^-$), як на зародках утворюють кластери сірки ($S_2^+ - S_1^- + S_0^{\circ} \rightleftharpoons 3S_2^+ + S_0^{\circ} \rightleftharpoons 2S_1^- - S_2^+ - S_1^- + S_0^{\circ} \rightleftharpoons 5S_2^+$ и далі). Цей процес проходить доти, доки всі вільні атоми сірки у всьому об'ємі зразка не утворять кластери сірки, найбільше число яких міститься в

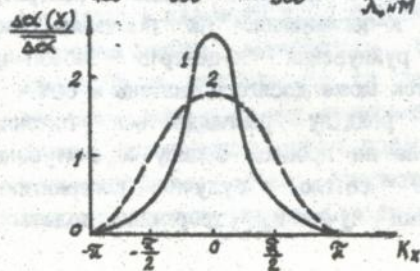
мінімумах освітленості.

Запропонований дифузійний механізм високотемпературного голографічного запису у монолітних зразках принципово відрізняється від механізмів локального запису, які реалізуються в плівкових зразках складу As-S й інтерпретованих за допомогою координатно-конфігураційних діаграм (Краснов В.Ф., Ремесник В. Г. //Автометрия. -1980.-№. -С.101-105; Любин В.М., Федоров В.А. //ФТТ. -1981.-Т. 26, Вп.В -С.2315-2330). Це дозволяє по - новому підійти до питання про подальше удосконалення та перспективи використання таких матеріалів для тривимірного голографічного запису.

Найліпші результати при реєстрації ТПДР в АЗЛГК були досягнуті нами використанням F-X перетворення центрів забарвлення і температурі запису $\approx 280^\circ\text{C}$. Дослідження спектральних залежностей $\Delta\alpha_0$, Δn_0 та $\overline{\Delta\alpha}$ (з застосуванням співвідношення Крамерса-Кроніга) показало, що амплітудна модуляція у такій решітці зумовлена поглинанням тільки у X-смузі, а фазова - аномальною рефракцією поблизу X-смути поглинання (мал. 3). Відсутність у решітці F-центрів свідчить про дифузійний характер запису, що забезпечує повне їх перетворення у X-центри. Справедливість цього припущення підтверджує також і своєрідний характер профілю штриха решітки - вузькі гострі максимуми й широкі пологі мінімуми з поглинанням, близьким до нуля (мал. 4).



Мал.3 Дисперсія $\Delta\alpha_0$, Δn_0 та $\overline{\Delta\alpha}$ у решітках зареєстрованих в кристалах NaCl (1,2) і KCl (3,4). Експериментальні значення (●) - $\Delta\alpha_0$, (○) - Δn_0 , (●) - $\overline{\Delta\alpha}$. Суцільні лінії - розрахункові криві з використанням співвідношення Крамерса-Кроніга.



Мал.4 Профіль решітки, нормований по середньому поглинанню (1- для решіток, записаних у KCl і відновлених по розробленій нами методиці; 2- для ідеальної решітки $1+\cos Kx$).

Кінетика запису зазначених решіток складається з двох стадій і описується кривими, аналогічними відображенням на мал.26. В початковий момент часу формується позитивна решітка ($\Delta n > 0$) і X-центри розташовані здебільшого в областях максимумів інтерференційної картини. Після цього ця решітка повністю зтирається ($\Delta n = 0$) і потім формується вже негативна решітка ($\Delta n < 0$), в якій X-центри розташовані здебільшого в областях мінімумів інтерференційної картини.

Причиною виникнення негативної решітки є наявність акцепторних властивостей у X-центрів. Так, у кристалах KBr X-центри таких властивостей не мають і тому утворення негативної решітки в них нами не спостерігалось. Нерівноважні електрони, локалізуючись на X-центрах у областях мінімуму освітленості інтерференційної картини, заряджають ці області негативно і тим самим стимулюють у цих областях додаткове зростання X-центрів за рахунок дрейфової дифузії аніонних вакансій під дією електричного поля з областей максимумів освітленості. Така дифузія в оптимальних умовах (температура, експозиція) може призводити до повного руйнування X-центрів у місцях максимумів освітленості. Природно, що цими процесами визначаються й умови одержання оптимальних голографічних характеристик (ДЕ, дифракційна чутливість, недеструктивність зчитування та ін.). Так, наприклад, при "замороженні" дифузії ($T < 250^\circ C$) проходило перетворення F- у X-центри під дією світла. Проте ДЕ записаних решіток була мала (менше 1%) і в спектрах поглинання для цих решіток виявлялося поглинання, характерне для F-центрів.

Той факт, що носіями інформації у голограмах, що розглядаються, є X-центри, обумовлює ще одну характерну особливість запису. У процесі реєстрації лазерне випромінювання діє як на F-, так і на X-центри. Тому, крім перетворення F-центрів, повинно проходити відоме явище виборчого руйнування X-центрів. Отже, після утворення X-центрів подальша експозиція призводить до помітного послаблення поглинання в області довжин хвиль лазерного випромінювання і до асиметрії X-поглинання. Як показали наші дослідження, ефект виборчого руйнування X-центрів забезпечує збільшення ДЕ на 10-30% й ДЕ решіток може досягати значень $\approx 60\%$.

В останній частині цього розділу розглядаються питання, зв'язані з впливом розсіяння світла на процеси запису й зчитування тривимірних голограм. Розсіяне світло, будучи когерентним, інтерферує з основними світловими пучками, створюючи додаткову

Інтерференційну картину. Таким чином, при голографічному запису у тривимірному реєстручому середовищі, поряд з основною решіткою повинна записуватися також дифракційна розсіююча структура.

Як показали дослідження, дифракція світла на таких решітках характеризується значно більш широким спектром властивостей, ніж та, що спостерігається у тонких чи товстошарових голограмах. Вона складається з дифракційних максимумів, світлих ліній, кіл і дуг, кількість, розміри та орієнтація яких залежать від положення решітки щодо напрямку розповсюдження дифрагуючого світла. Встановлено, що для несинусоїдних решіток з сильним зв'язком характерна поява не одного, а, як мінімум, двох додаткових кілець розсіяння. Для пояснення цих явищ використовується відомий у рентгенівській кристалографії метод Евальда, модифікований Рагнарсоном.

Розсіююча структура може бути корисною для деяких застосувань. Наприклад, по зміні картини дифракції, що спостерігається на екрані, на розсіюючій структурі стає можливим здійснювати просторову орієнтацію та попереднє вступання об'ємних голограм, що є важливим, бо їх кутова селективність може бути менше кутової хвиліни.

У п'ятому розділі розглянуті різноманітні оптико-електронні прилади на основі ПДР, записаних у АЗЛГК і ХСН.

1. Світлоподільвачі з керованим співвідношенням розділених пучків у інтервалі 0-1. Як розділовий елемент в цьому випадку використовується плоскопаралельна пластинка, у об'ємі якої записана комбінація тривимірних решіток, внаслідок дифракції на яких і здійснюється розділення монохроматичного світлового потоку на необхідне число променів. У АЗЛГК та ХСН під час одного циклу запису шляхом послідовного кутового переміщення реєструючої пластинки можна було записати до дванадцяти таких розділових решіток. Вектори решіток орієнтуються таким чином, щоб забезпечити необхідну просторову орієнтацію розділених пучків. Управління інтенсивностями розділених пучків здійснюється зміною орієнтації розділового елемента щодо падаючого променя.

Розглянута можливість використання зазначених розділових елементів у приймальних та передавальних трактах оптичних систем лазерних доплерівських анемометрів (ЛДА). Показано, що використання такого голограмного світлоподільвача у ЛДА дозволило створити у досліджуваному об'ємі висококонтрастну інтерференційну картину і два незалежних канали для ввімкнення приймальників випромінювання.

Крім того, в приймальних трактах ЛДА об'ємна решітка застосовується не тільки в ролі елемента змішання пучків, але й для аналізу фазових модуляцій інформаційного пучка - фазово-амплітудного перетворювача. Все це забезпечило в порівнянні з тими ЛДА, що застосовуються, підвищення відношення "сигнал-шум" більше ніж у три рази. Похибка вимірів у діапазоні швидкостей (0,1+30) м/с складала не більше 1,5%. Установка практично не була чутлива до вібрацій.

2. Двокоординатні оптико-електронні прилади для виміру кутових переміщень та візування. Аналізатором у таких приладах є комбінована тривимірна решітка, що складається з чотирьох підрешіток з перехресними контурами кутової селективності на рівні 0,5 максимального значення дифрагованих пучків. Вектори підрешіток попарно орієнтовані у взаємно перпендикулярних площинах. Дифракція світла на решітці має таку властивість, що кожна пара підрешіток по зміні інтенсивностей дифрагованих на них пучків може забезпечувати незалежні виміри кутового зміщення об'єкту по відповідній координаті. Точність вимірів у діапазоні 0-15 кут.хв. складає 0,5 кут.с, а у діапазоні 0-5 кут.с. - 0,1 кут.с.

3. Амплітудні модулятори світла та фазово-амплітудні перетворювачі. Як модулятор використовується стаціонарна об'ємна голографічна решітка. Модуляція інтенсивностей оптичного випромінювання, що дифрагує (I_d) та проходить (I_n) через решітку, відбувається внаслідок зміни в часі величини кута падіння світла на решітку. Кут можна змінювати двома способами: 1) різноманітною тимчасовою орієнтацією решітки щодо променя, що падає, або - 2) скануванням світлового потоку в межах кутової селективності решітки. Спосіб, що розглядається, забезпечує модуляцію інтенсивності по відношенню до світлового потоку, що падає, тільки в межах величини ДЕ решітки й для досягнення 100% модуляції вхідного світлового потоку необхідно використовувати об'ємну решітку з ДЕ=100% (за умови, що немає відбивання). Виготовлення таких решіток досить складне і не завжди може бути технічно здійсненим. Однак нами показано, що можна досягнути 100% модуляції й для решітки з ДЕ=50%. В цьому випадку модуляція створюється за рахунок зміни фази в одному із пучків I_d або I_n , що вийшли з решітки, що в свою чергу з допомогою дзеркал пропускаються через решітку в зворотному напрямку.

Уявляється можливим застосовувати такий прилад як фазово-амплітудний перетворювач (ФАП) для аналізу фазових модуляцій

сигнальної хвилі. У звичайних ФАП суміщення по фронту сигнальної та опорної хвилі викликає великі технічні труднощі й втрати інтенсивності. При використанні схеми, що розглядається, ці умови виконуються автоматично і настроювання на рядки безкрайньої ширини навіть для довільних фронтів опорної та сигнальної хвилі не складає труднощів. Це істотно, коли фронт сигнальної хвилі перетерплює спотворення при переході крізь середовище, що тестується, наприклад, в лазерно-доплерівській анемометрії. Крім того, в даному випадку за рахунок перекачування потужності з опорного пучка здійснюється процес підсилення сигнальної хвилі, що призводить до різкого збільшення відношення "сигнал-шум" в приймальному тракті ЛДА. Це має велике значення при дослідженні сильно поглинаючих або розсіюючих середовищ.

4. Оптико-електронний прилад для виміру малих лінійних переміщень у нанометровому діапазоні. Зазначений метод заснований на вимірі зміщення тривимірної пропускаючої голографічної решітки, яка жорстко закріплена на об'єкті, що переміщується відносно інтерференційної картини, освітленої сходженням двох лазерних променей, які перетинаються під кутом Брега для даної решітки. Використовувана решітка повинна бути амплітудно-фазовою; амплітудна складова решітки дозволяє ліквідувати неоднозначність при визначенні напрямку зміщень, але вона не повинна бути значною (щоб занадто не знижувати ДЕ решітки). Середньоквадратична похибка виміру величини переміщення Δx складає

$$\Delta(\Delta x) = \Omega \cdot a \sqrt{2} \quad (19)$$

де Ω - відносна похибка прямих вимірів; a - період решітки.

В працюючому макеті приладу при $\Omega = 10^{-3}$ і $a = 450$ нм помилка виміру $\Delta(\Delta x)$ склала 0,33 нм, що знаходиться в повній відповідності з (19). Крім високої точності виміру, метод, що пропонується, допускає просте візуальне спостереження (зміщення променя осцилографа по еліпсу мал.1), що вигідно відрізняє його від інших існуючих у наш час методів.

В закінченні на підставі одержаних результатів робиться висновок про перспективність використання фотохімічних процесів у АЗЛК та ХСН для оптичної реєстрації тривимірних голограм. Голограми, одержані на їх основі, відрізняються простотою виготовлення, високою ДЕ, кутовою та спектральною селективністю, а також терміч-

нов і променевою стійкістю. Це дозволяє використовувати оптичні елементи на їх основі в оптико-електронних приладах різноманітного призначення, характеристики яких по своїм функціональним можливостям і точності виміру не мають аналогів у сучасній техніці.

Крім того, розроблені методики дослідження та встановлені особливості механізмів голографічного запису (дифузія світлочутливих центрів між областями інтерференційної картини з неоднаковим освітленням; вибіркоче руйнування смуги поглинання носіїв інформації на довжині хвилі записуючого світла, що призводить до її асиметрії і локального провалу; вплив розсіювання на властивості голограм та ін.) в розглянутих сполуках дозволяють вважати, що сукупність наведених у роботі результатів та положень відкриває новий напрям у фізиці запису оптичної інформації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

1. Запропоновано метод дослідження електронно-іонних процесів при фотохімічних перетвореннях у високоомних діелектриках та напівпровідниках з яскраво вираженими поляризаційними й контактними явищами. Метод, заснований на вимірі фотодіелектричних втрат, дозволяє здійснювати аналіз фізичних причин, що викликають феноменологічно одні й ті ж явища діелектричних втрат при об'ємно-зарядовій та дипольній поляризації, а також розрізнявати міграцію носіїв заряду по локалізованим та делокалізованим станам.

2. З'ясована природа релаксаційних максимумів діелектричних втрат та механізми електропровідності і фотопровідності в ХСН та АЗЛГК. Досліджені та пояснені з єдиних позицій основні зміни, що відбуваються у оптичних, електричних та фотоелектричних властивостях ХСН та АЗЛГК при протіканні в них термічно активованих фотохімічних реакцій.

3. Встановлені механізми термо- та фотохімічних перетворень у матеріалах системи As-S і перетворення F-центрів в більш складні центри забарвлення у АЗЛГК.

4. Розроблено метод, що дозволяє роздільно визначати величини амплітудної та фазової модуляції ППДР для будь-якого моменту запису і довжини хвилі зчитуючого світла, а також встановлювати зміщення зазначеної решітки щодо інтерференційної картини, що її формує. На основі цього методу встановлені механізми високотемпературного за-

пису ТП у матеріалах, що досліджувались. Показано, що високоефективний запис в цьому випадку є наслідок дифузії продуктів іонізації між областями інтерференційної картини з неоднаковим засвітленням. При оптимальних умовах така дифузія дозволяє повністю перетворювати центри світлочутливості в носії інформації, найбільша концентрація яких спостерігається в мінімумах освітленості інтерференційної картини.

5. Вивчені дифракційні ефекти, що виникають при запису та відновленні ТП внаслідок розсіювання світла.

6. На основі ППДР розроблені оптико-електронні пристрої різноманітного призначення принципово нового класу.

Основний зміст дисертації надруковано в роботах:

1. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Турин А.В. Релаксация фотопроводимости по переменному току у окрашенных кристаллов КС1.//ФТТ.-1970. -Т.12, вып.5. -С.1571-1573.
2. Дьяченко Н.Г., Турин А.В., Шевелева А.С. Релаксационные явления в аддитивно окрашенных кристаллах КВг.//ФТТ. -1972. -Т.14, вып.10. -С.3091-3093.
3. Дьяченко Н.Г., Турин А.В., Шевелева А.С. Механизм проводимости аддитивно окрашенных кристаллов КС1.//Депонирована в ВИНТИ, 1973. -№ 7398-73ДЕП. -11 с.
4. Дьяченко Н.Г., Турин А.В., Шевелева А.С. Коротко-временные электрические релаксации в щелочно-галогидных кристаллах. //Иzv. вузов. Физика. -1973. -№6.-С.101-106.
5. Турин А.В. F-z преобразование в кристаллах КС1.// Депонирована в ВИНТИ.- 1974.- № 2186-74ДЕП.- 7 с.
6. Дьяченко Н.Г., Турин А.В., Шевелева А.С. Генерация катионных вакансий в процессе образования и разрушения коллоидов в кристаллах КС1.//ФТТ.- 1974.- Т.16, вып. 5.- С.1527-1530.
7. Турин А.В. Фотодизлектрические и дизлектрические исследования преобразований центров окраски в кристаллах КС1, КВг// Дисс. к.ф.-м.н.- 1975.- Одесса- 120 с.
8. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Турин А.В., Шевелева А.С. Возможность использования F-z преобразования в кристаллах КС1 для записи оптической информации.// Опт. и спектр.- 1975.- Т.38, вып. 5,- С.1023-1025.
9. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Турин А.В., Шевелева А.С. Рас-

пределение гидроксильных ионов в кристаллах КС1, легированных кальцием. // УФЖ. - 1976. - Т.21, №1. - С.1179-1182.

10. Мандель В.Е., Тюрин А.В. Ионные процессы при F-2, превращениях в кристаллах КС1. // ФТТ. - 1976. - Т.18, вып. 5. - С.1464-1466.

11. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В., Шевелева А.С. Ионные процессы при оптическом разрушении F-центров в кристаллах КС1 с примесями. // Сб. "Вопросы физики твердого тела". - Киев: Вища школа, 1976. - С.71-77.

12. Tsukerman U.G., Dyachenko N.G., Tyurin A.V. a.a. Characteristics Features of Temperature Dependence of Photoelectric Properties and Photostructure Transformations in the As-5 System Material. // The Proc. of the International Conference Amorphous Semicond. '76. - CS5R, Pardubice, 1976. - P.673-676.

13. Алексеев-Попов А.В., Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В. Особенности записи голограмм в кристаллах КС1 на основе F-X преобразования. // Письма в ЖТФ. - 1979. - Т.5, вып. 12. - С.709-712.

14. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В., Шевелева А.С. Использование избирательного разрушения центров коллоидного типа для записи высокоэффективных голограмм на щелочно-галогидных кристаллах. // Письма в ЖТФ. - 1979. - Т.5, вып. 13. - С.791-795.

15. Алексеев-Попов А.В., Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В. Дисперсия оптических параметров в толстых амплитудно-фазовых голограммах. // Опт. и спектр. - 1979. - Т.47, вып. 3. - С.563-567.

16. Дьяченко Н.Г., Карнатовский В.Е., Тюрин А.В. и др. Особенности температурной зависимости фотоструктурных превращений в материале системы As-5. // ЖНПФИК. - 1979. - Т.24, №5. - С.385-387.

17. Дьяченко Н.Г., Карнатовский В.Е., Тюрин А.В. и др. Температурные исследования фотозлектрических и оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-5. // Автометрия. - 1979. - №3. - С.78-85.

18. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Нечаева Т.А., Тюрин А.В. Запись амплитудно-фазовых голограмм на центрах коллоидного типа в кристаллах NaCl. // УФЖ. - 1980. - Т.25, №4. - С.622-627.

19. Мандель В.Е., Нечаева Т.А., Тюрин А.В. Влияние анизотропии X-центров на дифракционную эффективность голограмм, записанных в КС1 на основе F-X преобразования. // Письма в ЖТФ. - 1981. - Т.7, вып. 8. - С.492-493.

20. Дьяченко Н.Г., Ремесник В.Г., Тюрин А.В. и др. Фотоиндуциро-

- ванные изменения фотоэлектрических и оптических свойств стеклообразного As_2S_3 . //УФЖ.- 1982.- Т.27, №8.- С.1147-1152.
21. Дьяченко Н.Г., Попов А.Ю., Тюрин А.В. и др. О вспышечном характере кинетики нарастания фототока в стеклообразном сульфиде мышьяка. //ФТП.- 1982.- Т.16, вып. 10.- С.1872-1874.
22. Дьяченко Н.Г., Попов А.Ю., Тюрин А.В., Шевелева А.С. Особенности фотоэлектрических явлений в стеклообразном As_2S_3 . //УФЖ.- 1983.- Т.28, №5.- С.742-748.
23. Дьяченко Н.Г., Стыс Л.Е., Тюрин А.В., и др. Фотоиндуцированные изменения оптических и фотоэлектрических свойств стеклообразного сульфида мышьяка //Сб. Фотохимические процессы регистрации голограмм. - Л.: ФТИ, 1983 - С.84-88.
24. Baldaccini G., Grassano U.M., Tiourine A. a.a. Optical Pumping and Reorientation of the F_A -centers in $KCl:Li^+$ //Phys. Stat. Solidi (b).- 1984.- V.122.- К.ЕЗ-К.86.
25. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Нечаева Т.А., Тюрин А.В. Светоделитель на объемной голографической дифракционной решетке. //ПТЭ.- 1984.- №4.- С.241-242.
26. Алексеев-Попов А.В., Гевелюк С.А., Тюрин А.В. Влияние проявленного серебра на спектральные характеристики объемных голограмм. //Сб. трудов IV Всесоюзной конференции по голографии - Рига: ИФАН, 1985. - С.67 - 68.
27. Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Нечаева Т.А., Тюрин А.В. Запись голограмм на основе F-X преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных кристаллах KBr . //УФЖ.- 1987.- Т.32, №3.- С.361-362.
28. Нечаева Т.А., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Фотопроводимость аддитивно окрашенных кристаллов KCl , содержащих F-центры. //Депонирована в ВИНТИ, 1987.- №3412-В87.- 12 с./ Реферат в УФЖ.- 1987.- Т.32, №9, С.1434.
29. Ахмеров А.Ю., Голубцов В.В., Тюрин А.В. и др. Диэлектрические потери и люминесценция литиевоалюмофосфатных стекол, легированных серебром. //УФЖ.- 1988.- Т.33, №10.- С.1478-1482.
30. Белоус В.М., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Использование преобразования центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах для архивной и динамической записи глубоких трехмерных голограмм. //Сб. Голографический корреляционный анализ и регистрирующие среды.- Киев: Институт теор. физики АН УССР.- 1988.- С.99-100.
31. Андриенко Н.И., Попов А.И., Тюрин А.В. Динамика электронно-

- ионных процессов при оптическом разрушении F-центров в KCl. // Сб. "Фотозлектроника". - Киев: Вища школа, 1991. - Вып. 3. - С.84-90.
32. Мандель В.Е., Неклюдов В.А., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Эффекты рассеяния в объемных голограммах. //Опт. и спектр.-1991.- Т.70, вып.6.- С.1286-1290.
33. Зеленин В.С., Мандель В.Е., Тюрин А.В. Углонизмерительное устройство на основе трехмерных дифракционных решеток.// Научное приборостроение.- 1991.- Вып. 4.- С.96-98.
34. Бурлак А.В., Тюрин А.В. и др. Особенности электрофизических характеристик тонких слоев PbS с низким содержанием окислителя. //ФТП.- 1992.- Т.26, вып. 3.- С.548-550.
35. Ганин Ю.Г., Жеру И.И., Тюрин А.В. и др. Голографическая интерферометрия поверхности композиционных диэлектриков при нагреве. //Изв. Росийской АН, сер. Физическая.- 1992.- Т.26, №4.- С.201-204.
36. Бурлак А.В., Тюрин А.В. и др. Влияние окислителя на электрические характеристики пленок сульфида свинца. //Поверхность.- 1992.- №2.- С.121-123.
37. Бурлак А.В., Игнатов А.В., Тюрин А.В. и др. Влияние водяных паров на темновую проводимость и фотоотклик тонких пленок р-PbS. //Поверхность.- 1994.- №1.- С.110-112.
38. Alyoshin A., Tyurin A., Burlak A., et. al. Pbs-based Optical Sensor Properties as a Function of Oxidant Concentration //Technical Digest of Fifth International Meeting on Chemical Sensors. - Roma. - 1994. - P.1005-1008.
39. Белоус В.М., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Определение амплитудной и фазовой модуляций в процессе трехмерной голографической записи. //Спт. и спектр.- 1994.- Т.76, вып. 1.- С.105-108.
40. Белоус В.М., Мандель В.Е., Тюрин А.В. и др. Метод измерений малых линейных перемещений в нанометровом диапазоне. //Доклады АН Украины.- 1994.- №9.- С.91-94.
41. Мандель В.Е., Тюрин А.В. и др. Применение объемной стационарной голографической дифракционной решетки для амплитудной модуляции света. //Оптический журнал.- 1994.- №10.- С.19-21.
42. А.с. № 533079 (СССР). Фотохромный материал. /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, А.В.Тюрин, А.С.Шевелева.- 1976.
43. А.с. № 686523 (СССР). Кристалл для записи фазовых голограмм.

- /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, А.В.Тюрин, А.С.Шегелева.- 1979.
44. А.с. № 686524 (СССР). Кристалл для записи фазовых голограмм. /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, А.В.Тюрин, А.С.Шегелева.- 1979.
45. А.с. № 1053056 (СССР). Светоделитель. /Н.Г.Дьяченко, А.В.Тюрин и др.- 1983.
46. А.с. № 1327705 (СССР). Кристалл для записи голограмм. /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, Т.А.Нечаева, А.В.Тюрин.- 1987.
47. А.с. № 1426186 (СССР). Оптико-электронное устройство для измерения угловых перемещений и визирования. /А.В.Алексеев- Попов, Г.Я.Кивензор, Н.М.Рамишвили, А.В.Тюрин.- 1988.
48. А.с. № 1437682 (СССР). Устройство измерения угла смещения объекта. /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, А.В.Тюрин и др.- 1988.
49. А.с. № 1459490 (СССР). Способ изготовления объемной дифракционной решетки в аддитивно окрашенных кристаллах КС1. /Н.Г.Дьяченко, В.Е.Мандель, Т.А.Нечаева, А.В.Тюрин.- 1988.
50. А.с. № 1657948 (СССР). Дифракционный способ измерения угловых перемещений объекта. /В.М.Белоус, В.Е.Мандель, А.В.Тюрин и др.-1991.
51. А.с. № 1696855 (СССР). Двухкоординатный оптикоэлектронный угломер. /К.А.Гарибашвили, Н.Г.Дьяченко, А.В.Тюрин и др.- 1991.

Ключові слова: лужногалогенові кристали, халькогенідні скловидні напівпровідники, термо- та фотохімічні перетворення, фотопровідність, реєструюче середовище, голографічний запис, тривимірна дифракційна решітка, оптико-електронний пристрій.

Тюрин А.В. Физико-химические процессы в щелочногалогидных кристаллах и халькогенидных стеклообразных полупроводниках, определяющие регистрацию трехмерных голограмм.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова, Одесса, 1995г.

С помощью разработанных физических методов и средств измерений изучены термо- и фотохимические превращения, а также процессы регистрации трехмерных голограмм (ТГ) на их основе в аддитивно окрашенных щелочногалогидных кристаллах (АОШГК) и халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП). Исследованы и объяснены с единых позиций основные изменения, происходящие в оптических, диэлектрических и фотозлектрических свойствах АОШГК и ХСП при протекании в них фотохимических реакций. Установлены механизмы фотохимических реакций и способы голографической записи, обеспечивающие в исследуемых соединениях регистрацию ТГ, обладающих высокой дифракционной эффективностью, термической и лучевой стойкостью. На базе ТГ созданы новые оптико-электронные устройства различного назначения. По теме диссертации опубликовано 54 научные работы и получено 10 авторских свидетельств.

Tyurin A.V. Physical and Chemical Processes in Alkali Halide Crystals and Chalcogenide Vitreous Semiconductors that Determine Three-Dimensional Hologram Registration.

Thesis for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.17 - Chemical physics, including the physics of combustion and explosion. I.I. Mechnikov Odessa State University, Odessa, 1995.

Based on developed physical methods and measurement means, thermal - and photochemical conversions and processes of three-dimensional hologram registration with a use of its in additively coloured alkali halide crystals (ACHC) and chalcogenide vitreous semiconductors (CVS) have been investigated. Presented work studies and explains basic changes in optical, dielectrical and photoelectrical properties of ACHC and CVS during photochemical reactions. Established, are mechanisms of photochemical reactions and hologram record methods which provide for registration of 3-D hologram with high diffraction efficiency, thermal and beamstability in investigated compounds. Developed are new optical-electronic devices of various applications based on 3-D hologram. Fifty four scientific papers were published on the topic of the thesis and ten Author's Certificates were obtained.

Ф-ка. Олимпия зак. 353. Т. 100. № 2 л. л.

454907

AB 32.880
AB 32.880