

Д. А. ВЛАДИМИРОВ, В. Т. МАК, В. Е. МАНДЕЛЬ, А. Ю. ПОПОВ, А. В. ТЮРИН

НИИ физики ОНУ им. И. И. Мечникова, г. Одесса, ул. Дворянская, 2
Тел. (0482)26-73-83, E-mail: popovi@popovi.tn.odessa.ua**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАЦИОНАРНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ СВЕТОВЫХ ПОЛЕЙ**

Экспериментально установлено изменение параметров записываемых в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах объемных голограмм при предварительном γ -облучении данных кристаллов. Предложен механизм данного воздействия, основанный на анализе электронно-ионных процессов, протекающих в регистрирующей среде в пространственно-периодическом световом поле. Получен новый метод управления процессом голографической записи.

Одной из актуальных в настоящее время проблем взаимодействия оптического излучения с веществом является рассмотрение протекания фотостимулированных электронно-ионных процессов в тех случаях, когда оптическое поле является пространственно неоднородным, сильно градиентным и вследствие этого в электронной и ионной подсистемах возможна направленная диффузия. Важность этой задачи исторически была обусловлена необходимостью создания теории, которая бы адекватно описывала электронно-ионные процессы, протекающие при записи голограмм (пространственная частота светового поля при этом составляет сотни и тысячи линий на миллиметр), что позволило бы разработать методы высокоэффективной голографической записи. Кроме того эта задача актуальна при разработке современных методов нанотехнологии (микролитография, контролируемое создание и перемещение наноразмерных центров и т. д.). Действительно, в наших работах [1, 2] было показано, что наличие резкого градиента освещенности в пространственно-периодических световых полях не только может изменить протекание фотостимулированных реакций, но, что особенно важно, влияет на топологию распределения наноразмерных конечных продуктов реакций. До сих пор данная проблема достаточно подробно была рассмотрена только при записи голограмм в электрооптических кристаллах типа ниобата лития [1], однако там изменения за счет диффузионных процессов происходят только в электронной подсистеме, а ионная остается неизменной.

Нами же [1, 2] на примере протекания фототермических преобразований центров окраски в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах (АО ЩГК) были найдены условия, для которых при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей изменения за счет диффузионных и дрейфовых процессов происходят не только в электронной, но и в ионной подсистемах. Это привело к осознанию необходимости пересмотра механизмов протекания фотостимулированных процессов в

тех случаях, когда период интерференционной картины сравним с длиной диффузионного пробега продуктов реакций. Результатом этого явилось то, что на сегодняшний день АО ЩГК — одна из немногих сред, пригодных для записи объемных амплитудно-фазовых голограмм, которые являются базой для создания голограммных оптических элементов с уникальными характеристиками, какие либо трудно, либо вообще невозможно достичь другими методами [1]. Наилучшие результаты при записи голограмм в АО ЩГК были получены на кристаллах КС1, когда в качестве фототермостимулированной реакции использовалось фототермическое преобразование F центров окраски в X -центры. Однако, до настоящего времени голографические характеристики таких кристаллов являются трудно воспроизводимыми, поскольку они очень сильно зависят от содержания неконтролируемых примесей в кристалле, существенным образом влияющих на процесс фототермической коагуляции F центров [1, 3]. Естественно, для того, чтобы процесс голографической записи стал управляемым и контролируемым необходимо исключить определяющую роль неконтролируемых примесей в этом процессе. Для решения этой задачи следует выяснить роль примесей в процессе голографической записи, а затем, зная механизм влияния примесей, исключить доминирование неконтролируемых примесей в этом процессе. Это можно сделать или легированием кристалла контролируемой примесью, или каким-либо внешним воздействием. Известно [4], что в АО ЩГК активное воздействие на процесс коагуляции F центров в X -центры оказывает предварительная обработка кристаллов ионизирующим излучением. Поэтому, естественно, возникает вопрос: не может ли такое предварительное облучение кристалла исключить доминирующее влияние неконтролируемых примесей и тем самым послужить решением поставленной задачи. Именно выяснению этого вопроса и посвящена данная работа.

Исследуемые кристаллы можно рассматривать как полупроводники n -типа, и для понимания

механизмов фотоиндуцированных процессов, происходящих при голографической записи, необходимо рассмотреть взаимодействие электронной и ионной подсистем в условиях пространственно-неоднородной фотогенерации свободных неравновесных носителей заряда (электронов).

Исходными центрами окраски являются F -центры, которые представляют собой анионную вакансию, захватившую электрон [4]. Под влиянием света из F -полосы поглощения F -центры могут коагулировать, создавая, в зависимости от продолжительности освещения и температуры кристалла, разные агрегатные центры: M ($2F$ -центра), R ($3F$ -центра) и X (кластеры из F -центров — центры коллоидного типа). Для записи голограмм (3-х мерных дифракционных решеток) нами использовались процессы фотохимической коагуляции F -центров в X -центры при температурах $\approx 270^\circ\text{C}$ [1].

Предложенная ранее модель голографической записи на основе F - X преобразования заключалась в следующем. При интерференции двух или более пучков образуется стационарное пространственно-периодическое распределение света (интерференционная картина). В пучностях интерференционной картины происходит возбуждение F -центров с образованием α -центров и свободных электронов. α -центры могут коагулировать с F -центрами и более сложными агрегатными центрами, образуя в итоге X -центры. Далее, F -центры из областей узлов диффундируют в пучности и коагулируют в этих областях. Запись, согласно такой модели, является синфазной — конечные продукты реакции распределены синфазно с возбуждающим светом (то есть X -центры окраски концентрируются в пучностях). Такая модель формирования голограммы в соответствии с фотографической терминологией может быть названа негативно — диффузионной.

Эта модель вошла в противоречие с наблюдаемыми экспериментальными данными, которые были получены по методике [5], позволяющей определять в процессе записи объемных голограмм изменения коэффициента поглощения и показателя преломления регистрирующей среды а также фазовые сдвиги амплитудной и фазовой компонент трехмерной дифракционной решетки относительно записывающей интерференционной картины. С помощью этой методики нами [1] при изучении механизмов высокотемпературной объемной голографической записи в KCl и KBr , связанной с превращением F -центров в квазиколлоидные X -центры, были получены следующие результаты, не укладывающиеся в принятую ранее теоретическую модель:

1. Запись происходит в три этапа. На первом этапе F -центры в узлах интерференционной картины остаются неизменными, а в пучностях превращаются в X -центры. На втором этапе, в результате засветки рассеянным светом F -центры коагулируют в центры X -типа также и в узлах картины, дифракционная решетка затирается. На третьем этапе происходит процесс перераспределения X -центров между узлами и пучностями

ми интерференционной картины, дифракционная решетка снова возникает, причем дифракционная эффективность полученной голограммы намного выше, чем на первом этапе. Процесс нарастания дифракционной эффективности носит характерный S -образный характер (рис. 1).

2. В результате перераспределения центров окраски на третьем этапе практически все X -центры концентрируются в узлах интерференционной картины, запись является позитивной (противофазной), а в пучностях образуются слои обесцвеченного кристалла.

3. При повышении температуры записи до $\approx 270^\circ\text{C}$ скорость протекания третьей стадии возрастает, но при дальнейшем повышении температуры уменьшается; также падает максимально достижимая дифракционная эффективность. При этом скорость протекания первых двух стадий по-прежнему увеличивается (рис. 1).

4. Высокоэффективная запись (третья стадия) проявлялась лишь в кристаллах KCl , которые содержали достаточно глубокие ловушки для электронов (наблюдаемые значения составляли $\approx 0,45$ эВ). Первые две стадии реализуются во всех кристаллах: как KCl , так и KBr .

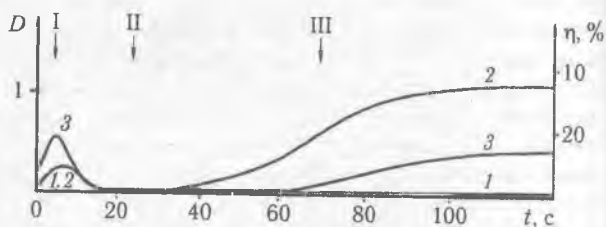


Рис. 1. Экспериментальные кинетики нарастания дифракционных эффективностей η голограмм. η пропорциональна разности оптических плотностей D (концентраций N_0 агрегатных центров) в узлах и пучностях интерференционной картины. Римскими цифрами сверху рисунка указаны стадии записи. Для наглядности на этапах I и II (от 0 до 20 секунд) значения η увеличены в 10 раз.

1 — кристаллы KCl без глубоких электронных ловушек, температура 270°C ; 2, 3 — кристаллы KCl с глубокими электронными ловушками при температурах: 2 — 270°C , 3 — 280°C .

Сущность всех этих особенностей заключается в том, что при достаточно высокой температуре записи распределение центров окраски является динамическим, поскольку идут не только процессы фотостимулированного $F \rightarrow X$ преобразования, но и обратные процессы $X \rightarrow F$ распада. Это приводит к возникновению неустойчивости реакции $F \leftrightarrow X$, связанной с распределением света. В этом случае, вообще говоря, сам процесс голографической записи должен рассматриваться как динамический, и при изменении (например, пространственном смещении) интерференционной картины распределение центров окраски через некоторое время приходит в соответствие с новым пространственным распределением светового поля. В этой системе не может быть переэкспонирования, дифракционная эффективность достигает максимума (устойчивого равновесия) и в дальнейшем остается неизменной.

Для объяснения указанных экспериментальных данных нами была предложена новая дина-

мическая диффузионно-дрейфовая модель позитивной голографической записи [1, 2], в основу которой положен эффект Дембера — возникновение диффузионной фото-ЭДС. Классический эффект Дембера возникает в средах с сильным поглощением, что приводит к возникновению градиента освещенности по толщине образца. Если коэффициенты диффузии неравновесных носителей заряда разных знаков неодинаковы, то возникает электрическое поле, направленное перпендикулярно поверхности образца. В нашем случае градиент освещенности направлен вдоль поверхности образца, перпендикулярно линиям интерференционной картины, соответственно и электрическое поле, которое возникает за счет разных коэффициентов диффузии неравновесных носителей заряда в электронной и ионной подсистемах и неравномерного распределения электронов на ловушках, будет иметь это же направление. Кроме этого, оно будет пространственно-периодическим в соответствии с периодичностью интерференционной картины.

Поскольку фотовозбужденные электроны диффундируют в области минимумов интерференционной картины, где они могут захватываться на ловушки, в результате чего области максимумов освещенности заряжаются положительно, а области минимумов — отрицательно. Наличие локального электрического поля между освещенными и неосвещенными областями интерференционной картины приводит к дрейфу фотовозбужденных F -центров (анионных вакансий) в узлы, что обеспечивает рост X -центров в областях минимумов и развал их в областях максимумов интенсивности света. Однако учет только этих предположений не может объяснить S -образность кинетики нарастания дифракционной эффективности. Для этого необходимо допустить, что концентрация электронных ловушек, ответственных за процессы перераспределения заряда в интерференционной картине в процессе голографической записи должна увеличиваться в узлах интерференционной картины. Если предположить, что электронными ловушками являются X -центры, то увеличение их концентрации в узлах приводит к дополнительному захвату электронов в узлах, увеличению напряженности локального электрического поля и ускорению дрейфа α -центров в узлы, следовательно, увеличению концентрации X -центров в узлах, то есть происходит лавинообразное перераспределение центров вплоть до насыщения. Описанный процесс перераспределения центров окраски из пучностей интерференционной картины в узлы при оптимальных условиях может привести к практически полной перекачке центров окраски. Такой механизм положительной обратной связи (наличие которой и подразумевает неустойчивость реакции $F \leftrightarrow X$) может объяснить характерную S -образность кинетики голографической записи.

Следует добавить к описанному механизму еще одну деталь, которая, вообще говоря, не является необходимой, но в данной конкретной системе, безусловно, должна резко ускорить

протекание описанных процессов. Как известно [1, 3], устойчивость X -центров сильно зависит от их зарядового состояния: избыточный отрицательный заряд делает их устойчивыми, а положительный — неустойчивыми. Таким образом, индуцированный светом избыточный положительный заряд пучностей интерференционной картины делает расположенные в них X -центры неустойчивыми, и они распадаются с образованием F -центров, в то время как в узлах они приобретают дополнительную устойчивость. Безусловно, это делает перераспределение центров окраски более быстрым, полным и S -образность кинетики нарастания дифракционной эффективности более выраженной. Наличие такого механизма подтверждает тот экспериментальный факт, что записанная голограмма является достаточно стабильной при температуре записи (время ее термического разрушения в темноте составляет несколько часов), в то же время, при смещении интерференционной картины на π (узлы и пучности меняются местами), голограмма быстро стирается и перезаписывается на новом месте (время перезаписи порядка минут).

Математическое описание данной модели сводится к решению системы дифференциальных уравнений, достаточно сложной в условиях однородного освещения, тем более сложно найти аналитическое решение этой системы в неоднородном световом поле при необходимости учета топологии распределений интенсивности света, заряда, исходных и агрегатных центров. Поэтому фактически единственным способом решения поставленной задачи является метод численного моделирования.

Для проверки описанной выше диффузионно-дрейфовой модели была построена компьютерная симуляция в среде Delphi-5 [7, 8]. Полученные расчетные данные подтверждают правильность изложенных выше модельных представлений. При отсутствии захвата электронов агрегатными X -центрами (ловушками являются неконтролируемые примесные центры, равномерно распределенные по кристаллу) диффузионно-дрейфовые процессы вполне могут обеспечить концентрацию агрегатных X -центров в узлах интерференционной картины, однако этого недостаточно для получения S -образного характера кинетики нарастания концентрации (а, следовательно, связанной с нею дифракционной эффективности голограмм) — кинетика имеет характер, близкий к экспоненциальному (рис. 2, кривая 1). Учет же процесса захвата электронов и агрегатными X -центрами позволяет получить S -образность кинетик (рис. 2, кривая 2).

Отсюда можно заключить, что результаты компьютерного моделирования подтверждают предположение, что ловушками для электронов являются и X -центры. Тогда положительная обратная связь обусловлена тем, что концентрация ловушек в освещенных местах непрерывно падает, а в темных — растет, что приводит к усилению перераспределения заряда и увеличению скорости дрейфа анионных вакансий. Кроме этого компьютерное моделирование позволяет

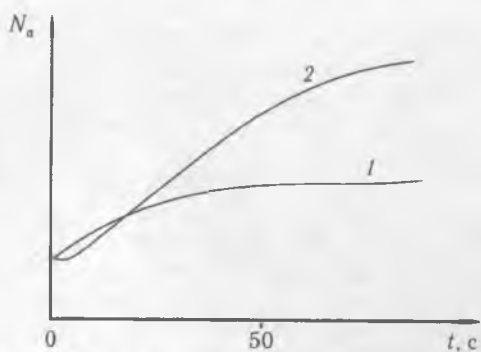


Рис. 2. Расчетные кинетики изменения концентраций агрегатных центров Na в узлах интерференционной картины.

1 — электронные ловушки равномерно распределены по кристаллу;
2 — электронными ловушками являются и агрегатные X-центры.

оценить концентрацию глубоких ловушек, требуемую для реализации данной модели. При необходимости для записи голограмм концентрации F-центров $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, требуемая концентрация глубоких ловушек составляет $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация глубоких ловушек вполне может быть обеспечена неконтролируемой примесью, содержащейся в кристалле, что и объясняет чрезвычайно широкий разброс в их голографических свойствах. В настоящее время определить кристаллы, пригодные для записи, можно только методом пробной записи. Облегчает данный процесс только то, что кристаллы без глубоких ловушек можно не исследовать как заведомо непригодные.

Нами были сделаны попытки создания глубоких ловушек контролируемой концентрации при помощи легирования кристаллов примесями разного типа (Cu, Ca ...), которые вносились в шихту при выращивании монокристаллов. По нашим результатам, это действительно приводит к некоторому улучшению голографических характеристик, однако здесь присутствуют и негативные эффекты, связанные с тем, что примеси могут играть роль стабилизаторов X-центров, запись становится локальной, процессы перераспределения центров окраски между узлами и пучностями блокируются.

Поэтому представляла интерес проверка возможности создания контролируемой концентрации ловушек ионизирующим излучением без изменения состава кристаллов. Как уже было сказано, существенное изменение кинетик фотостимулируемых электронно-ионных процессов можно ожидать, когда концентрация ловушек относительно невелика, порядка $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при концентрации F-центров порядка $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Применяемые дозы облучения рассчитывались исходя из этого условия.

Как было показано в [9], предварительное ультрафиолетовое облучение кристаллов действительно приводит к созданию центров, могущих играть роль глубоких электронных ловушек. Нами проведены измерения спектров поглощения и глубины залегания ловушек в двух группах адитивно окрашенных образцов KCl, которые были выколоты из одного блока монокристалла, одна из которых подвергалась предварительному

ультрафиолетовому облучению (210—400 нм). Спектральные исследования доказали, что в УФ-облученных кристаллах, по сравнению с необлученными, количество F-центров снижается, а поглощение в ультрафиолетовой области ($\approx 230 \text{ нм}$) увеличивается. Одновременно наблюдалось увеличение концентрации глубоких ловушек в облученных образцах с глубиной залегания 0,35—0,45 эВ. Голографические характеристики кристаллов при этом имеют тенденцию к стабилизации и улучшению, в облученных кристаллах наблюдается не только возрастание максимально достижимой дифракционной эффективности, но и увеличение скорости записи [9].

Затем нами были проведены аналогичные исследования адитивно окрашенных кристаллов KCl, подвергнутых предварительно воздействию гамма-излучения (источник ^{60}Co : энергии γ -квантов — 1,33, 1,17 МэВ; дозы облучения 10^4 — 10^6 рад) [6]. Спектры поглощения кристаллов, облученных гамма-излучением отличаются от аналогичных спектров кристаллов, облученных ультрафиолетовым излучением: в γ -облученных кристаллах, по сравнению с необлученными, количество F-центров увеличивается, а поглощение в УФ-области также возрастает (рис. 3). В γ -облученных кристаллах, по сравнению с необлученными, также наблюдается стабилизация голографических характеристик и их улучшение — возрастает голографическая чувствительность и максимально достижимая дифракционная эффективность: на 5—7% (рис. 4).

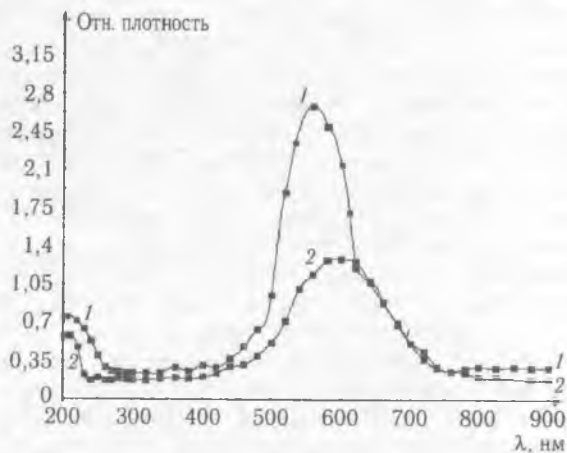


Рис. 3. Спектральные зависимости оптической плотности γ -облученного (1) и необлученного (2) адитивно окрашенных образцов KCl.

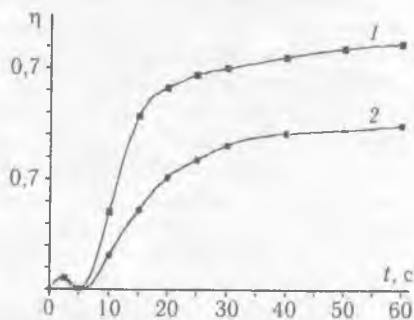


Рис. 4. Кинетики нарастания дифракционной эффективности γ голограмм, записанных в γ -облученном (1) и необлученном (2) адитивно окрашенных образцах KCl.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что предварительное облучение АО ЩГК ионизирующим излучением способно реализовать в этих кристаллах на основе $F \leftrightarrow X$ преобразования центров окраски позитивную диффузионно-дрейфовую модель голографической записи. При этом голографические характеристики таких кристаллов отличаются стабильностью и более высокими контролируруемыми показателями. Следовательно, результаты данной работы дают новый способ управления процессом голографической записи в АО ЩГК, обеспечивающих получение голограмм с улучшенными характеристиками.

Литература

1. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Механизмы голографической записи на основе фототермического преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах // Оптика и спектроскопия. — 1999. — Т. 87. — № 2. — С. 327—332.
2. Popov A. Yu., Belous W. M., Mandel V. E., Shugailo Yu. B., Tyurin A. V. Drift model of photoinduced processes in alkali-halide crystals during volume hologram recording // SPIE Proceedings. — № 3904-22. — 1999. — P. 195—200.
3. Мандель В. Е., Попов А. Ю., Попова Е. В., Тюрин А. В. Механизм F - M преобразования центров окраски в кристаллах хлорида калия // Оптика и спектроскопия. — 1995. — Т. 75. — № 3. — С. 457—462.

4. Воробьев А. А. Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. — Томск: ТГУ, 1968. — С. 390.

5. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Определение амплитудной и фазовой модуляций в процессе трехмерной голографической записи // Оптика и спектроскопия. — 1994. — Т. 76. — Вып. 1. — С. 105—108.

6. Владимиров Д. А., Мак В. Т., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Влияние ионизирующего облучения на электронно-ионные процессы в щелочно-галоидных кристаллах при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей // Тези доповідей 1-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-1). — Одеса, 2002. — С. 98—99.

7. Владимиров Д. А., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях // Тезисы докладов Третьей Всеукраинской конференции молодых ученых «Информационные технологии в науке, образовании и технике» (ИТОНТ). — Черкассы, 2002. — С. 13—15.

8. Popov A. Yu., Tyurin A. V. Computer simulation of hologram recording processes in alkali-halide crystals // Proceeding of the XIV international School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals». — Odessa, 1999. — P. 71.

9. Владимиров Д. О., Мандель В. Ю., Попов А. Ю., Тюрин О. В. Вплив попереднього ультрафіолетового засвітлення на голографічні характеристики адитивно забарвлених кристалів KCl // Фотоелектроніка. — 2002. — № 11. — С. 98—99.