МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ЕКОНОМІКО-ПРАВОВИЙ ФАКУЛЬТЕТ
НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

О. В. ТЮРИН, С. О. ЖУКОВ, О. Ю. АХМЕРОВ

РОЗРОБКА І ЗАСТОСУВАННЯ ГОЛОГРАФІЧНИХ ТРИВИМІРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

ОДЕСА 2022

Imprint

Any brandnames and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be constued to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:
GlobeEdit
Is a trademark of
Dodo Books Indian Ocean Ltd., member of the OmniScriptum S.R.L.Pulishing Group
Str.A.Russo 15, of.61, Chisinau – 2068, Republic of Moldova, Europe
Printed at: see last page
ISBN: 978-3-639-73032-6

Copyright © О.В.Тюрин, С.О.Жуков, О.Ю.Ахмеров
Copyright © 2022 Dodo Books Indian Ocean Ltd., member of the OmniScriptum S.R.L.Pulishing Group

УДК 512.64 + 514.12
ББК 22.1

Рекомендовано до друку Вченою радою
Науково-дослідного інституту фізики
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 12 від 11.10.2021

Рецензенти:
О. Р. Гохман – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики Південноукраїнського державного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського;
О. В. Глушков – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри вищої та прикладної математики Одеського екологічного університету;

Тюрин О. В., Жуков С. О., Ахмеров О. Ю.

Розробка і застосування голографічних тривимірних елементів

О. В. Тюрин, С. О. Жуков, О. Ю. Ахмеров – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2022. – 331 с.

У роботі запропонована технологія створення тривимірних голограмних оптичних елементів з керованими характеристиками на основі гетерофазної мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», лужногалоїдних кристалів (ЛГК) та халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСН). Розглянуті також висунуті нами застосування голограмних оптичних елементів на основі тривимірних пропускаючих дифракційних структур для вирішення деяких практичних завдань. Для студентів, аспірантів, наукових працівників.

УДК 512.64 + 514.12
ББК 22.1
Тюрин О. В., 2022
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2022

З М І С Т **стор.**

Вступ…….. 7

Глава 1. Технологія виготовлення та властивості емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка»……. …….. 11

1.1. Отримання емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка»…… 11

1.2. Виготовлення емульсії з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$»…….…….. 21

1.2.1. Синтез ядер CaF_2 в водно-желатиновому середовищі…… 21

1.2.2. Методика нарощування $AgBr$ оболонки на ядра CaF_2…… 28

1.3. Спектральна сенсибілізація емульсій, що містять мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$»…… 30

1.3.1. Залежність спектральної сенсибілізації мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» від розміру ядра…….. 34

1.3.2. Залежність спектральної сенсибілізації мікросистем «ядро – галогенсрібна оболонка» від структури ядра..…… 49

Глава 2. Термо- і фотохімічні перетворення у монолітних ХСН складу *As-S*…… 63

2.1. Механізм переносу носіїв заряду у ХСН системі *As-S* …… 66

2.2. Фотоелектричні дослідження термостимульованих перетворень у ХСН складу *As-S*..…….. 84

2.2.1. Механізм генерації нерівноважних носіїв у ХСН складу As_2S_3.…… 85

2.2.2. Температурні і люкс-амперні характеристики стаціонарної фотопровідності і кінетики фотоструму у As_2S_3…… 89

2.2.3. Специфіка процесів рекомбінації у As_2S_3…..……. 95

2.2.4. Стрибкова фотопровідність у зразках складу *As-S* з надлишком сірки…..……. 109

2.3. Фотохімічні перетворення у As_2S_3…….. 119

2.3.1. Вплив оптичного випромінювання на стаціонарну «фотопровідність» і кінетику фотоструму у скловидному As_2S_3..……... 120

2.3.2. Особливості ефекту фотопросвітлення у скловидному As_2S_3……. 128

2.3.3. Вивчення нестаціонарної фотопровідності у процесі фотохімічної реакції на склі As_2S_3……. 134

2.3.4. Обговорення результатів та запропонована модель фотохімічних перетворень у скловидному трисульфіді миш'яку…….**.....** 139

Глава 3. Застосування фотохімічних перетворень у мікросистемі «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», ХСН та ЛГК для голографічного запису тривимірних пропускаючих дифракційних граток..……..... 150

3.1. Формування тривимірних пропускаючих дифракційних граток на основі мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» ..……..... 150

3.2. Голографічний запис тривимірних пропускаючих дифракційних граток у монолітних ХСН та ЛГК при підвищених температурах ……..……... 159

3.2.1. Система просторової стабілізації інтерференційної картини ……... 160

3.2.2. Методи означення параметрів тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної гратки…..... 163

3.2.2.1. Метод роздільного означення середнього поглинання, амплітудної та фазової модуляцій та їх фазового зсуву при запису тривимірної пропускаючої дифракційної гратки……..... 164

3.2.2.2. Метод означення спектрального перетворення середнього поглинання, амплітудної та фазової модуляції тривимірної пропускаючої дифракційної гратки……..... 174

3.2.2.3. Методи означення ефективної товщини та спектральної селективності тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної гратки…..…….. 177

3.2.3. Голографічний запис у монолітних ХСН складу *As-S*…….. 180

3.2.4. Голографічний запис у адитивно забарвлених ЛГК……..……... 200

3.3. Ефект розсіяння у тривимірних дифракційних гратках……. 220

Глава 4. Оптоелектронні пристрої на основі тривимірних голограмних оптичних елементів…..…… 231

4.1. Пристрої для амплітудної модуляції та фазово-амплітудного перетворення світової хвилі..……... 232

4.2. Оптоелектронні пристрої для вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні..……... 240

4.2.1. Контактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні…… 241

4.2.2. Безконтактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні…… 247

4.3. Багатоканальний спектрорадіометр та світлоподілювач з керованим співвідношенням розділених пучків у інтервалі 0÷1……. 257

4.4. Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень та візування……. 260

4.4.1. Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень за однією координатою ……. 260

4.4.2. Оптоелектронні пристрої для візування за двома координатами…… 274

4.5. Реєстрація та відображення світлових пучків з топологічними дефектами……..……... 281

Висновки…… 289

Література……. 292

ВСТУП

Виникнення і вдосконалення методів голографії, а також технічного оснащення для їх реалізації [1-3] відродило інтерес до дифракції світла в тривимірних періодичних структурах [4]. Це пов'язано з тим, що методи голографії дозволяють створити порівняно просту і доступну технологію виготовлення тривимірних дифракційних структур як для проходячого, так і відбитого електромагнітного випромінювання видимого діапазону спектра. Раніше дифракція світла знаходила застосування лише в двовимірних періодичних дифракційних структурах, виготовлення яких можливо було і іншими методами (хімічним, фотографічним, механічним і т.ін.) [5]. Дифракція ж у тривимірних періодичних структурах для проходячого випромінювання набула поширення лише для рентгенівських променів, для яких в якості тривимірної періодичної структури можна було використовувати кристалічну решітку різних речовин [6]. Використання дифракції електромагнітного випромінювання видимого діапазону спектра на голографічних тривимірних структурах (голограми) в практичних цілях дозволяє створювати оптичні елементи і оптоелектронні пристрої принципово нового класу на їх основі, що мають найширший спектр застосувань [7–13].

Вперше основні принципи отримання тривимірних дифракційних структур як для проходячого, так і відбитого електромагнітного випромінювання видимого діапазону спектра методами голографної оптики (пропускаючі і відбивні голограми) були сформульовані Денисюком Ю. Н. в 1962 р. [14]. Основу такої

технології становило тривимірне світлочутливе середовище, що забезпечує реєстрацію (запис) інтерференційної картини в усьому її обсязі. Для того, щоб тривимірні властивості при дифракції (зчитуванні) на такій голограмі виявлялися найбільш яскраво, товщина голограми повинна становити ≈100 *мкм* і більше [15], а дифракція на ній повинна здійснюватися не тільки за рахунок зміни коефіцієнта поглинання світлочутливого шару, як у традиційних срібловмістких фотоемульсіях (амплітудна голограма), а й в результаті зміни показника заломлення шару (фазова голограма). У разі чисто фазової голограми втрати світла при дифракції будуть мінімальними, а дифракційна ефективність голограми може досягати 100% [16].

У розробці світлочутливих середовищ намітилися два підходи для тривимірних голограм, які забезпечують при зчитуванні дифракцію у проходячому світлі, а також збереження при кімнатній температурі і при дифракції у відсутності записуючого світла. Перший з них являє собою двостадійний процес [17–20]. На першій стадії – експонування при кімнатній температурі – реєструюче середовище грає пасивну роль, запам'ятовуючи розподіл інтенсивностей проходячих через нього пучків, на другій стадії, за допомогою різних хіміко-фотографічних обробок, також при кімнатній температурі, цей розподіл посилюється і фіксується. Використання срібногалоїдних сполук [21] забезпечує двостадійному процесу, обидва з яких реалізуються при кімнатній температурі, важливу перевагу, таку, як висока (гранична) чутливість до запису голограм. Однак розділювальна здатність

таких голограм з високою дифракційною ефективністю не перевищувала 1000 *лін/мм* [22].

Другий шлях полягає у переході до несрібних середовищ [23–26]. Найбільш перспективними з цієї точки зору є фотохромні системи на основі забарвлених лужногалоїдних кристалів (ЛГК) і халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) [27-32]. Дані середовища зовсім не вимагають будь-якої проміжної роботи і змінюють свої оптичні характеристики безпосередньо під дією падаючого на них випромінювання, формуючи в об’ємі середовища при підвищених температурах амплітудно-фазову голограму, яка забезпечує при зчитуванні дифракцию в світлі, як на модуляції коефіцієнта поглинання, так і показника заломлення. При охолодженні їх до кімнатної температури вони є стійкими до зчитування з високою дифракційною ефективністю і кутовою селективністю [8, 31]. Для таких голограм стадії формування (при підвищених температурах) і фіксації (шляхом охолодження до кімнатної температури) нерозривно пов'язані і відбуваються одночасно, а сам процес запису-фіксації можна розглядати як одностадійний. Основним недоліком таких середовищ є необхідність застосування підвищенних температур, та низька світлочутливість у порівняно вузькому спектральному діапазоні (400–650 *нм*) оптичного випромінювання, під дією якого формується тривимірна дифракційна структура.

У даній роботі для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм при кімнатній температурі нами запропонована емульсія, яка містить гетерофазну мікросистему «ядро CaF_2 – оболонка

$AgBr$», що забезпечує запис голограм з високою роздільною здатністю і дифракційною ефективністю; високу (граничну) чутливість і широкий спектральний діапазон (400–1000 *нм*) оптичного випромінювання, під дією якого формується тривимірна голограма. Розглянуто також пропоновані нами застосування голограмних оптичних елементів на основі тривимірних пропускаючих дифракційних структур для вирішення деяких практичних завдань.

Розглянуті фотохімічні перетворення у монолітних ХСН складу *As-S*, що відповідають на голографічний запис. При застосуванні фотохромних систем на основі забарвлених лужно-галоїдних кристалів та халькогенідних скловидних напівпровідників для рєестрації тривимірних пропускаючих голограм при підвищених температурах нами запропонована просторова стабілізація записучої інтерференційної картини, за допомогою якої досягнуті оптимальні характеристики зареєстрованих голограм у даних середовищах. Також розглянуті запропоновані нами застосування оптичних елементів на основі тривимірних пропускаючих дифракційних структур для вирішення деяких практичних задач.

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА СПЕКТРАЛЬНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ ЕМУЛЬСІЙ ЩО МІСТЯТЬ МІКРОСИСТЕМИ «НЕСРІБНЕ ЯДРО – ГАЛОГЕНСРІБНА ОБОЛОНКА»

Широкі можливості для вирішення завдання створення фоточутливих середовищ з новими властивостями, для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм, що більш повно відповідають сучасним вимогам, відкриваються при створенні композиційних систем, що поєднують в собі властивості як галогенсрібних, так і несрібних матеріалів. Основою цих систем є гетерофазні мікросистеми типу «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» і отримання таких систем відноситься до завдань нанотехнологій, актуальність яких підкреслюється всім ходом розвитку сучасної науки і техніки. Наявність у гетерофазних мікросистем двох областей – несрібної і галогенсрібної, зумовлює появу у системі ряду нових властивостей і можливостей при їх використанні для голографічного запису [33].

1.1. Отримання емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка»

При синтезі пропонованих емульсій необхідно забезпечити виконання двох умов:

1) галогенід срібла в емульсії повинен осідати у вигляді тонких, бажано суцільних, оболонок на сторонніх частинках – ядрах, а не окремою фазою;

2) емульсії, що містять гетерофазні мікросистеми не повинні

поступатися за своїми основними фотографічними характеристиками звичайним галогенсрібним системам такого ж розмірного класу.

Що стосується першої умови, то вона може виконуватися в разі будь-яких сторонніх ядер, середній розмір яких можна порівняти з розмірами зародків твердої фази галогенідів срібла, що виникають не в гомогенному середовищі водно-желатинового розчину, а при наявності суспензії сторонніх ядер. Тоді можна підібрати режим осадження галогеніду срібла, при якому найімовірніше буде утворення оболонок, ніж окремої фази.

Вибір такого режиму здійснюється шляхом підбору швидкості подачі реагентів і технологічних параметрів, що впливають на розчинність галогенідів срібла, і обумовлюється наступним. Як відомо [34, 35], для зародження нової фази необхідно подолання деякого енергетичного бар'єру, пов'язаного з появою поверхні розділу. Тому, для ініціювання фазового переходу, недостатньо досягнення рівноважного стану, а потрібне певне «пересичення» [35], яке в загальному випадку визначається різницею значень хімічних потенціалів для першої і другої фаз. При утворенні нової фази «пересичення» зменшується, і це зменшення може призвести до того, що буде відбуватися зростання лише фаз, що утворилися, без осадження нових.

Енергетичний бар'єр зародкоутворення твердої фази і пов'язане з ним необхідне пересичення знижуються в разі присутності в розчині сторонніх часток – зародків кристалізації [34]. Таким чином, при деяких режимах подачі в суспензію, яка містить сторонні ядра, іонів срібла і галогену, при пересиченнях, ще недостатніх для спонтанного

осадження $AgHal$ окремою твердою фазою в розчині, можна домогтися утворення і подальшого зростання твердої фази галогеніду срібла на поверхні сторонніх ядер (нарощування оболонки) [36].

Для збереження високих характеристик світлочутливості у композиційних мікросистем сторонні ядра повинні мати цілу низку властивостей, які істотно обмежують число неорганічних сполук, що є прийнятними для використання в якості ядер. Розглянемо деякі з цих властивостей.

У разі композиційних матеріалів описуваного типу необхідно забезпечити, щоб галогенід срібла, епітаксійно осаджуваний у вигляді тонких оболонок на сторонні ядра, залишався чистою речовиною контрольованого складу. В іншому випадку, одержувана гетерофазна система може втратити свої світлочутливі властивості. Для цього необхідно здійснювати контроль над наступними процесами.

Епітаксіальні нарощування галогенсрібних оболонок на чужорідні частинки може здійснюватися тільки при достатньо повільній подачі в суспензію іонів срібла і галогену. У такому випадку ці іони протягом усього процесу нарощування оболонок взаємодіють з катіонами (K^{m+}) і аніонами (A^{n-}), що знаходяться в розчині в результаті дисоціації твердої фази «ядрової» суспензії ($K_n A_m$). На Рис.1.1 приведена загальна схема реакцій, які протікають на стадії нарощування галогенсрібної оболонки на несрібне ядро.

Як випливає з Рис.1.1, процеси, описувані реакціями 2 і 3, збільшують дисоціацію сторонніх ядер (реакція 1). Крім того, продукти реакцій 2 і 3 можуть входити до складу оболонок, осідаючи з галогенідом срібла, який кристалізується за реакцією 4. Ступінь цього

небажаного і погано контрольованого легування галогенсрібних оболонок визначається відповідно до закону діючих мас співвідношенням добутку розчинності всіх сполук, що беруть участь в процесі.

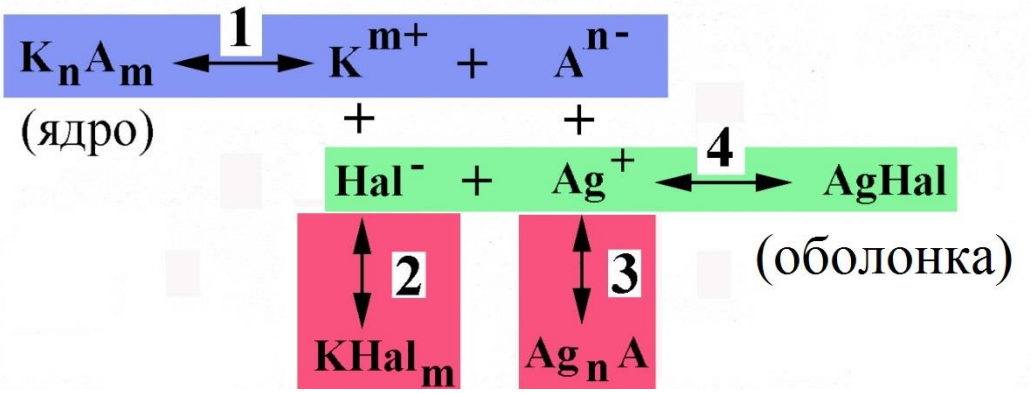

Рис.1.1. Схема хімічних реакцій при нарощуванні галогенсрібної оболонки $AgHal$ на несрібне ядро K_nA_m.

Неминучі побічні реакції 2 і 3 (Рис.1.1) будуть не настільки ефективні, якщо добуток розчинності (ДР) з'єднання, з якого складаються сторонні ядра (K_nA_m) задовольняє співвідношенням:

$$\text{ДР } K_nA_m < \text{ ДР } Ag_nA \qquad (1.1)$$

$$\text{ДР } K_nA_m < \text{ ДР } KHal_m \qquad (1.2)$$

При невиконанні будь-якого з наведених співвідношень (1.1) і (1.2) спроби нарощування галогенсрібних оболонок можуть завершитися або розчиненням ядер, або утворенням оболонок, вельми «забруднених» сторонніми катіонами і аніонами. В такому випадку важко розраховувати на збереження унікального набору властивостей галогенсрібної оболонки, що забезпечує високі характеристики світлочутливості мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка». Тому такі мікросистеми, несрібні ядра яких містять речовини з добутками розчинності, що не задовольняють співвідношенням (1.1) і (1.2),

будуть мати характеристики світлочутливості, що сильно поступаються галогенсрібним матеріалам.

Таким чином, співвідношення (1.1) і (1.2), що кількісно описують вимоги до складу сторонніх ядер [37], є необхідною умовою, і виконуються лише для деяких неорганічних сполук.

Запропонованим критеріям (1.1) і (1.2) нарощування на несрібні ядра «чистих» галогенсрібних оболонок задовольняють лише фториди і, в першу чергу, фторид кальцию (флюорит).

Крім цього для успішного синтезу емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» необхідно також брати до уваги особливості кристалічних структур речовин ядра і оболонки, розмір іонів у них, стан поверхні ядра. Це ще більше звужує клас відповідних неорганічних сполук, які можуть бути використані в розглянутих гетерофазних мікросистемах.

Так, наприклад, флюорит представляє собою іонний кристал, в елементарній комірці якого іони кальцію утворюють граньцентровану кубічну підгратку. Щоб побудувати підгратку фтору потрібно елементарний куб підґратки кальцію подумки розділити площинами, що проходять через середини протилежних граней, на вісім рівних частин. У центр кожного з цих восьми кубів потрібно помістити іон фтору [37]. Таким чином, виходить елементарна гратка фториду кальцию, що включає вісім іонів фтору і чотири іона кальцію (Рис.1.2, *а*).

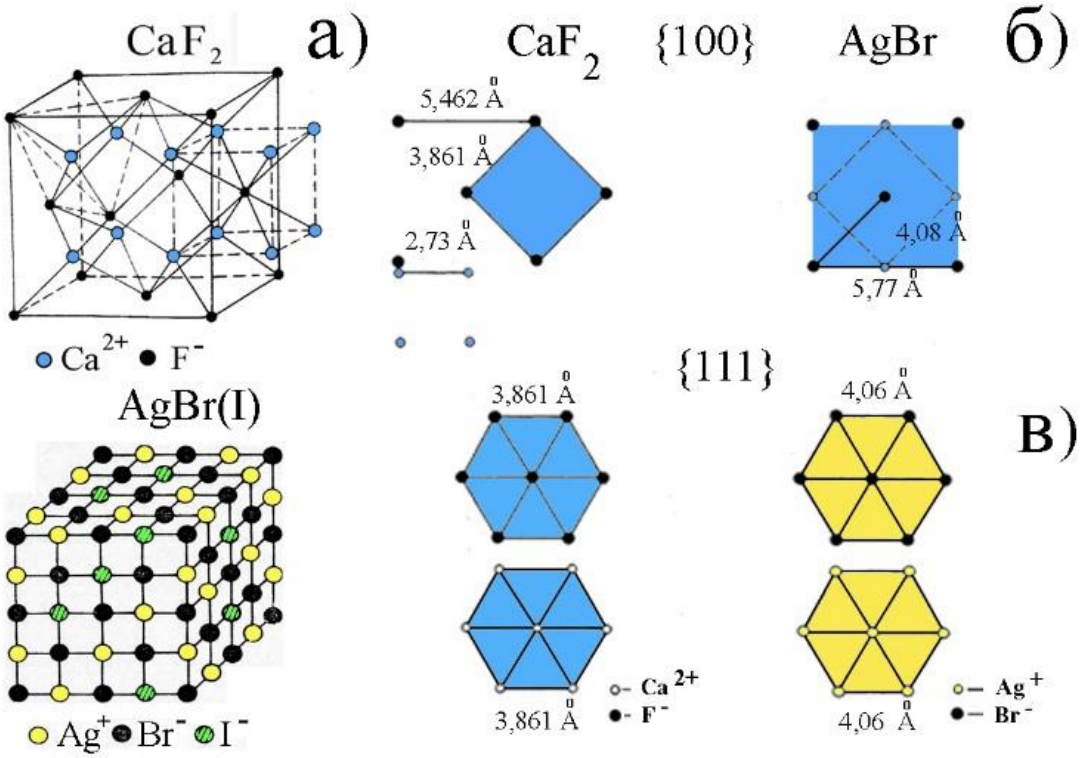

Рис.1.2, *а*). Елементарна комірка CaF_2 і статистична картина твердого розчину AgI в $AgBr$,

б). Розташування іонів у флюориті і броміді срібла на площинах $\{100\}$,

в). Розташування іонів у флюориті і броміді срібла на площинах $\{111\}$.

Оскільки для співкристалізації сполук флюориту і галогенідів срібла необхідним є збіг типів і констант граток, а також розмірів іонів і типів хімічного зв'язку [37], то відмінність кристалічних решіток флюориту і галогенідів срібла ускладнює співкристалізацію. Тому для накристаллізації оболонки бромиду срібла на частці фториду кальцию важливе значення в полегшенні цього процесу може мати характер розташування іонів на їх поверхнях (Рис.1.2, *б*, *в*).

З Рис.1.2, (*б*) випливає, що поверхні {100} у флюориті і броміді срібла сильно розрізняються. У випадках поверхонь {111} (Рис.1.2, *в*) розташування іонів ідентично, а межіонні відстані відрізняються

на ~6%. Отже, для нарощування галогенсрібної оболонки слід врахувати, що для мікрокристалів флюориту, в огранюванні яких присутні площини {111}, слід підтримувати умови кристалізації, відповідні формуванню октаедричної огранки мікрокристалів $AgHal$.

Ще одним важливим параметром, який має значення для переходу від несрібного ядра до галогенсрібної оболонки, є розміри іонів. У Таблиці 1 наведені величини іонних радіусів іонів, що нас цікавлять [38]. Таблиця побудована за двома найбільш поширеними системами (Гольдшмідта і Полінга) [39].

Таблиця 1. Радіуси іонів

Система	Ag^+	Ca^{2+}	Br^-	I^-	F^-
Гольдшмідт (*нм*)	0,113	0,106	0,196	0,220	0,133
Полінг (*нм*)	0,126	0,099	0,195	0,216	0,136

Як видно з Таблиці 1, радіуси катіонів розрізняються незначно. Обидва іони у фториді кальцию є значно менших розмірів, ніж відповідні іони в броміді срібла. При зіставленні величин, наведених у Таблиці 1, з межіонними відстанями, зазначеними на Рис.1.2, *б, в,* можна припустити, що з точки зору геометричних міркувань міжвузольним іонам срібла важко переміщуватись по решітці флюориту. Оскільки фторид кальцію є типовим ізолятором, його власні іони не беруть участь в перенесенні заряду, і не будуть проникати в оболонку $AgHal$.

До описаних властивостей розглянутих емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка», які роблять

їх відмінними від класичних галогенсрібних систем, що містять лише мікрокристали $AgHal$, слід додати також і особливість їх проявлювання. Добре відомо [40], що хімічне проявлення емульсійних мікрокристалів $AgHal$ у метолгідрохіноновому проявнику призводить до появи в емульсії ниток або «вусів», що складаються з відновленого срібла, і мають товщину від ~10 *нм* до ~30 *нм*. При цьому довжина ниток може значно перевершувати лінійні розміри мікрокристалів $AgHal$ і тим самим погіршувати роздільну здатність емульсії. Ці нитки в процесі проявлювання можуть закручуватися в клубки на місці проявленого мікрокристала $AgHal$, утворюючи квазісуцільну срібну частку, яка і створює оптичну щільність почорніння проявленої емульсії (Рис.1.3, *б*). Для емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» таких утворень не спостерігається (Рис.1.3, *а*).

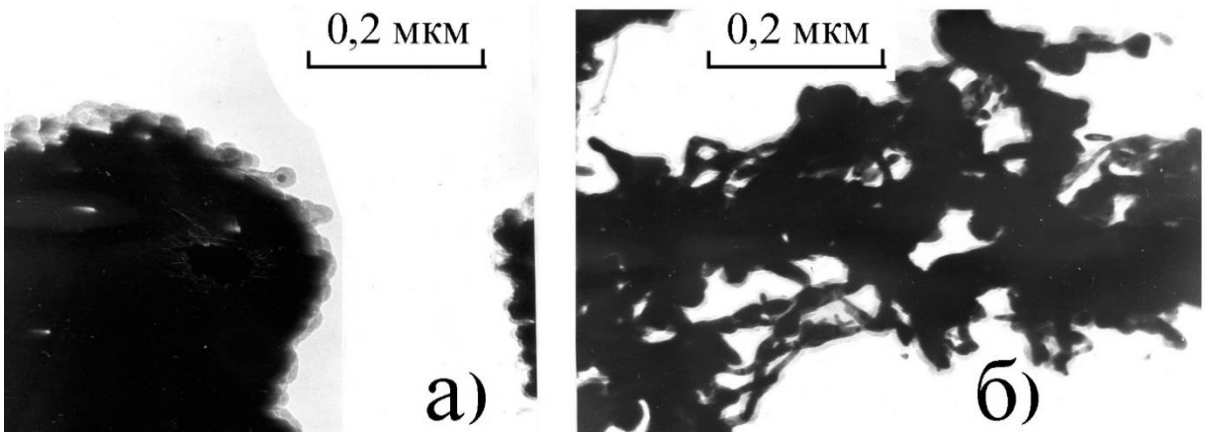

Рис.1.3. Мікрофотографії проявлених мікрокристалів:

а) мікросистема «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$»;

б) гомофазні мікрокристали $AgBr$.

Іншою дуже важливою проблемою, пов'язаною з проявленням емульсій з мікрокристалами $AgHal$, є утворення ореолу на

фотопластинках (емульсія, нанесена на прозору підкладку) в області високих експозицій. Як добре відомо [41] поява ореолу обумовлена відбиттям світла від поверхонь емульсійних мікрокристалів і від кордону емульсійного шару – підкладки. При цьому для зменшення відбиття світла від підкладки, наносять протиореольний шар, який поглинає світло, що пройшло через емульсію. Значно складніше зменшити інтенсивність світла, яке розсіюється на гранях мікрокристалів, і в результаті може поширюватися уздовж емульсійного шару, засвічуючи мікрокристали на значних відстанях від місця, де стався акт розсіювання. Тому величина ореолу і, у відповідності до роздільної здатності емульсії з мікрокристалами $AgHal$, буде залежати від розмірів, форми, стану поверхні емульсійних мікрокристалів, співвідношення желатину і галогеніду срібла в шарі і інших чинників.

Електронно-мікроскопічні дослідження процесу проявлення емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» в метолгідрохіноновому проявнику показали, що у проявленій емульсії відсутні «срібні вуса» і на поверхні ядра утворюються частинки срібла квазісферичної форми нанометрових розмірів, які характеризуються досить високим коефіцієнтом розсіювання світла [42, 43], відповідальним за оптичну щільність емульсії. Саме з цієї причини фотографічні шари на основі мікросистем «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» при малому вмісті срібла дають цілком хороші оптичні густини [44–46]. Для підтвердження цього висновку був проведений експеримент, в якому емульсія з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» порівнювалася з емульсією, що містить

гомофазні мікрокристали $AgBr$, яка була отримана при таких же умовах синтезу, як і нарощувана на CaF_2 оболонка $AgBr$. Обидві емульсії наносилися на підкладки і містили однакову кількість срібла на одиницю поверхні і піддавалися однаковому експонуванню. Виявилося, що при проявленні емульсії з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» досягалася оптична густина 2,9, а з мікрокристалами $AgBr$ – тільки 0,5. Мікрофотографії цих зразків представлені на Рис.1.3, (*а* і *б*), відповідно.

Відсутність «вусів» при проявленні емульсій з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» зменшує ймовірність інфекційного проявлення, що приводить до поліпшення роздільної здатності таких емульсій. В області високих експозицій на фотопластинках композиційних матеріалів майже повністю відсутній ореол.

Крім того, розсіювання світла залежить також і від структури гетерофазної мікросистеми. Розрахунки показують [47], що якщо зародком або ядром гетерофазної мікросистеми служитиме желатин, то така частинка буде значно слабкіше розсіювати падаюче на неї світло, ніж гомофазний мікрокристал аналогічного розміру. Причина цього пов'язана з тим, що всередині гетерофазної мікросистеми знаходиться середовище з коефіцієнтом заломлення, меншим коефіцієнта заломлення зовнішньої оболонки. Композиційні системи на основі флюориту мають аналогічні властивості і саме тому мають менший ореол в порівнянні з шарами, що містять гомофазні мікрокристали з такими ж сенситометричними параметрами. Тому в подальшому

нашому викладі зупинимося на гетерофазній мікросистемі «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$».

1.2. Виготовлення емульсії з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$».

1.2.1. Синтез ядер CaF_2 в водно-желатиновому середовищі.

Першою стадією отримання емульсій, що містять гетерофазні мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», є отримання суспензії ядер CaF_2 в водно-желатиновому середовищі. Синтез таких ядер проводився за допомогою реакцій подвійного обміну на установці, принципова схема якої показана на Рис.1.4, при змішуванні у водних і водно-желатинових розчинах фтористого натрію (посудина 9) і азотнокислого кальцию (посудина 10).

Активності іонів F^- *і* Ca^{2+}, які здійснюють основний вплив на розмір несрібних ядер CaF_2 в процесі осадження, вимірювали за допомогою універсальних іоновимірювачів ЕВ-74 і електродних систем, що складаються з іонселективного електроду (3) і хлорсрібного електроду порівняння (4) з сольовим містком з нітрату калію (Рис.1.4).

Так як об'єм реактора (1) (Рис.1.4) становить 500 *мл*, а час синтезу становив від 40 до 60 хвилин, то, значить, швидкість подачі розчинів повинна знаходитися в межах від 1 *мл* до 2 *мл* за хвилину. Якщо врахувати, що синтез ядер CaF_2 потребує підтримки активності іонів в заданих межах і розчини необхідно подавати у вигляді безупинного струменя (а не у вигляді крапель), то стає зрозумілим, що підбір двох капілярів з однаковою швидкістю

подачі розчинів при тиску 2 – 3 *атм* в посудинах (9) і (10) (Рис.1.4) над поверхнею розчинів являє собою досить трудомістку задачу.

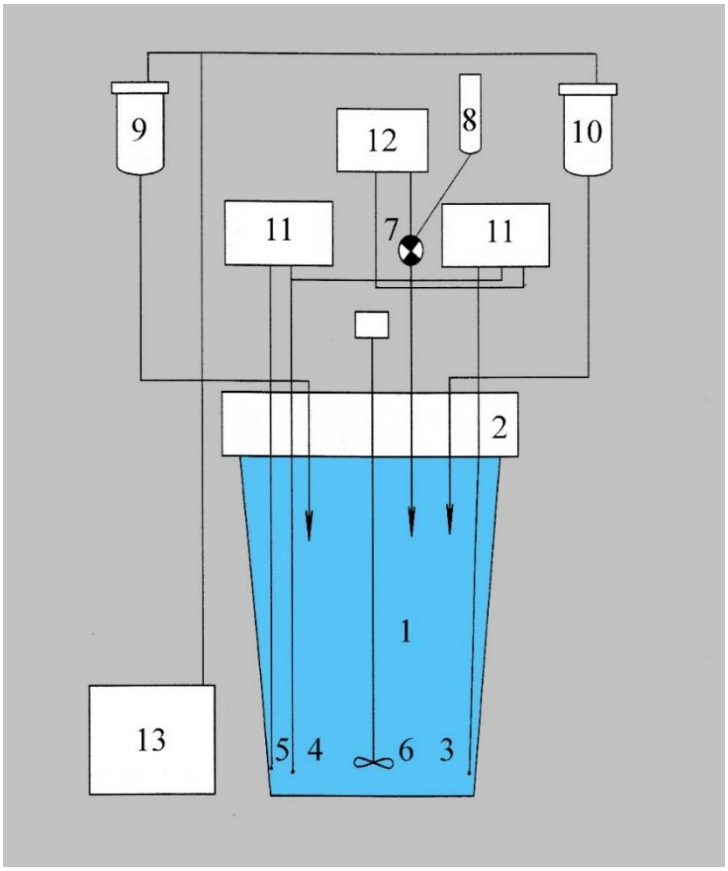

Рис.1.4. Принципова схема експериментальної установки для синтезу несрібних ядер: 1 – термостатований реактор, 2 – кришка, 3 – селективний електрод, 4 – електрод порівняння, 5 – pH-електрод, 6 – мішалка з приводом, 7 – електромагнітний клапан блоку автоматичного титрування, 8, 9, 10 – посудини для розчинів, 11 – іоновимірювач ЕВ-74, 12 – блоки автоматичного титрування БАТ-15, 13 – компресор УК-16 М.

Для вирішення цієї проблеми в експериментальній установці було передбачено, що коли активності контрольованих іонів виходили із заданих меж, то включався блок автоматичного титрування (БАТ-15) і електромагнітний клапан (7) (Рис.1.4) відкривав доступ в реактор третього розчину, вводячи дані електродної системи в необхідний

інтервал. Якщо врахувати, що клапан відкривався на фіксований час і концентрація титруючого розчину постійна, то корекція активності іонів при одноразовому включенні клапана в різні моменти синтезу являє собою змінну величину (внаслідок зміни об'єму одержуваного продукту). Всі ці причини є потенційним джерелом невідтворюваності результатів експериментів. Для виключення джерел таких помилок ми діяли таким чином.

З виготовлених капілярів підбиралися пари з приблизно однаковою продуктивністю і експериментально визначалося відношення швидкостей подачі розчинів $k = \nu_1/\nu_2$. Далі, один з розчинів вибирався в якості основного. Таким може бути будь-який з розчинів. Тепер, якщо врахувати, що за час синтезу t в реактор подано кількості речовин $\nu_1 t C_1$ і $\nu_2 t C_2$ (тут C_1 і C_2 – молярні концентрації розчинів, що подаються). Допустимо, наприклад, що синтез проходить в надлишку іона, відповідного другій речовині. Тоді відхилення від стехіометричної кількості другої речовини, з урахуванням об'єму розчинів, що подаються, повинно в точності збігатися з концентрацією C_0 другої речовини в початковому об'ємі. У разі, якщо для утворення суспензії, доводиться змішувати розчини, що включають в себе іони з різною валентністю n_1 і n_2, отримаємо:

$$(n_2 \nu_2 C_2 - n_1 \nu_1 C_1)t = C_0 n_2 (\nu_2 + \nu_1)t.$$

Звідси отримуємо формулу для концентрації другого розчину за відомим першим і експериментально знайденим відношенням швидкостей:

$$C_2 = kC_1\frac{n_1}{n_2} + C_0(1+k). \qquad (1.3)$$

Використовуючи зазначену методику, виявилося можливим проводити такі синтези, коли блок автоматичного титрування, працюючи розведеними розчинами, або взагалі не підключався, або включався дуже рідко. З нашої точки зору ця методика залишається єдино можливою для отримання однорідних суспензій CaF_2 в випадках, коли відсутні іоноселективні електроди, необхідні для контролю активності деяких іонів.

Для вивчення особливостей кристалізації мікрокристалів CaF_2 була проведена серія дослідів, метою яких було встановити залежності середніх розмірів і габітусу мікрокристалів CaF_2 від різних параметрів синтезу (температури, швидкості подачі розчинів, концентрації робочих розчинів і pF).

В даному випадку найбільш істотним параметром, що впливає на середній розмір і габітус мікрокристалів флюориту, є pF. На Рис.1.5 наведено характерні мікрофотографії водних суспензій CaF_2, отриманих при різних pF.

У загальних рисах, залежність кристалізації флюориту в водних розчинах від величини pF можна описати таким чином. При значеннях pF від 0,7 до 1,6 відбувається монотонне зростання середніх розмірів мікрокристалів кубооктаедричної огранки (Рис.1.5, *а*). В області значень pF від 1,6 до 1,7 мікрокристали мають характерну хрестоподібну форму (Рис.1.5, *б*). Слід також зазначити, що в цій області pF виникає специфічний зарядовий стан поверхні мікрокристалів, який призводить до того, що седиментація

отриманих суспензій відбувається аномально тривалий час (кілька діб), тоді як поза цим інтервалом pF процес закінчується за 2-3 години.

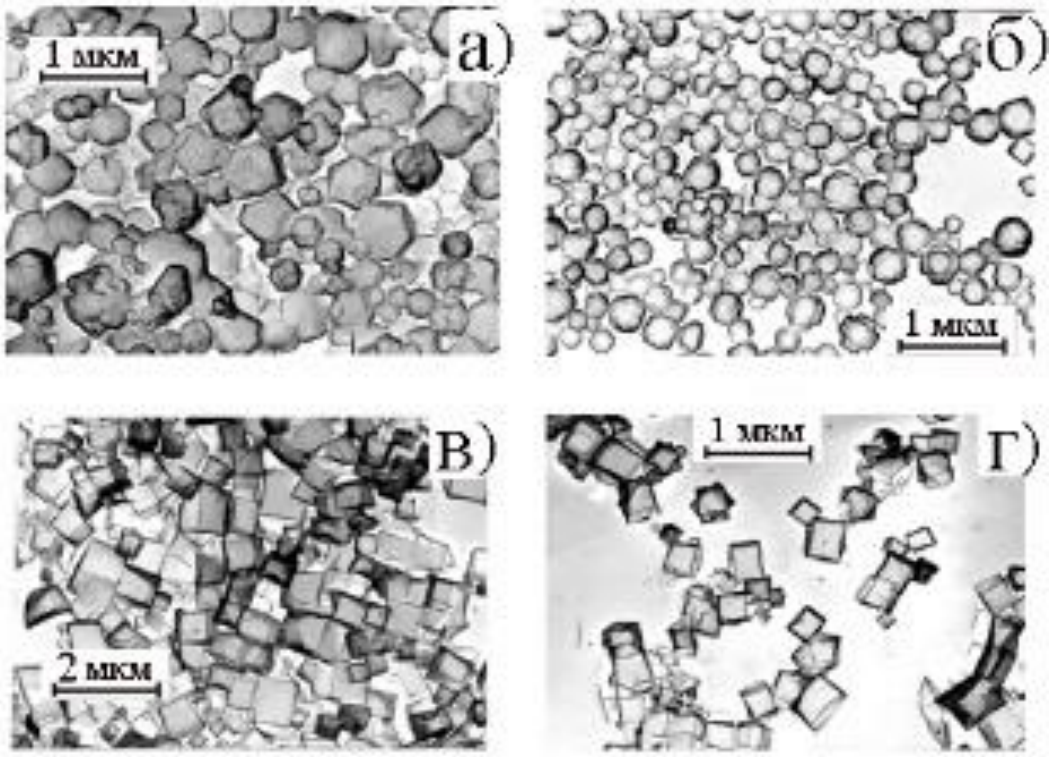

Рис.1.5. Мікрофотографії водних суспензій CaF_2, отриманих при різних pF: *а*) 1,0; *б*) 1,65; *в*) 2,0; *г*) 3,0.

В області значень pF від 1,7 до 4,0 у мікрокристалів флюориту спостерігаються переважно кубічні грані (Рис.1.5, *в*, *г*), хоча і не ідеальної форми (спостерігаються лунки травлення в центрах граней, або витравлені вершини і ребра).

Залежність середніх розмірів мікрокристалів CaF_2, отриманих у водному середовищі, від pF приведена на Рис.1.6, *а*.

Спостережуваний максимум середніх розмірів мікрокристалів фториду кальцию в області pF 2,2–2,6 можна пояснити тим, що зазначені активності іонів відповідають ізоелектричній точці в даній

системі. Значить, при осадженні відбувається коалесценція ядер, поверхня яких, в такому разі, позбавлена електричного заряду, який зазвичай перешкоджає злипанню.

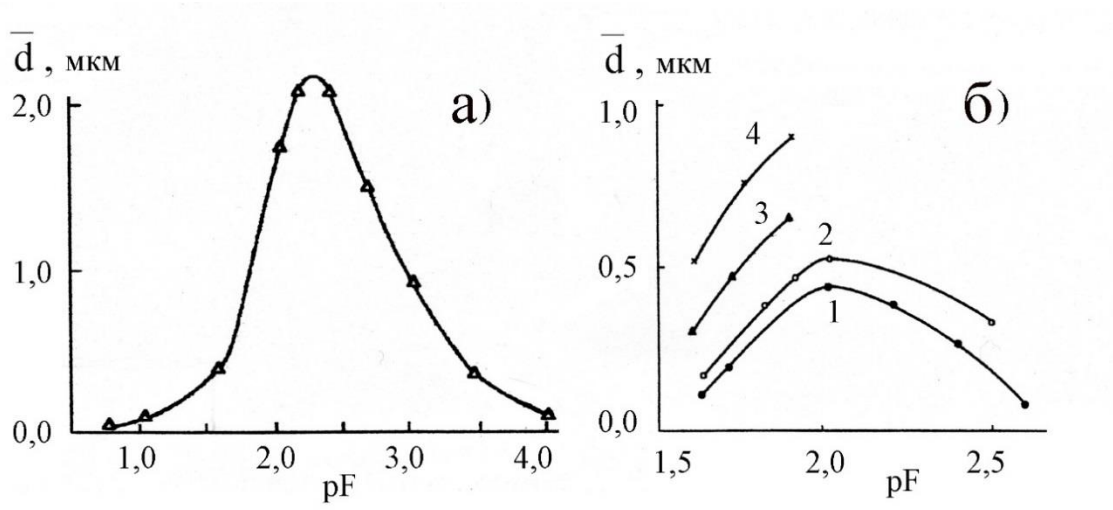

Рис.1.6. Залежність середнього розміру мікрокристалів CaF_2 від pF:

а) синтезування мікрокристалів CaF_2 проводилось в водному розчині від значень pF підтримуваних при синтезах;

б) синтезування мікрокристалів CaF_2 водно-желатинових розчинах від pF. Вміст желатину (ваговий %): 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,01.

Якщо ж проводити процес кристалізації в водно-желатиновому середовищі, то виявляється, що введення желатину призводить до зменшення середнього розміру мікрокристалів CaF_2. При цьому огранювання мікрокристалів має більш згладжену форму, яка як і раніше визначається величиною pF. Кількісно вплив концентрації желатину у водному розчині реактора, де протікає синтез мікрокристалів флюориту, на їх середні розміри, наведені на Рис.1.6, *б*.

Таким чином, приведені дані показують, що суспензії мікрокристалів фториду кальцию можуть бути отримані будь-якого розмірного класу, що представляє інтерес для використання їх в якості ядер при формуванні мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$». Для цієї мети найбільший інтерес представляють мікрокристали фториду кальцию, синтезовані нами при температурі 50°С в водно-желатиновому середовищі (20 *мл* 20% желатину) в області pF 1,5 – 2,0, які подаються зі швидкостями 20 *мл* 0,8 N розчину NaF і розчину $Ca(NO_3)_2$, приготовленого відповідно до формули (1.3).

Мікрофотографії таких мікрокристалів показані на Рис.1.7.

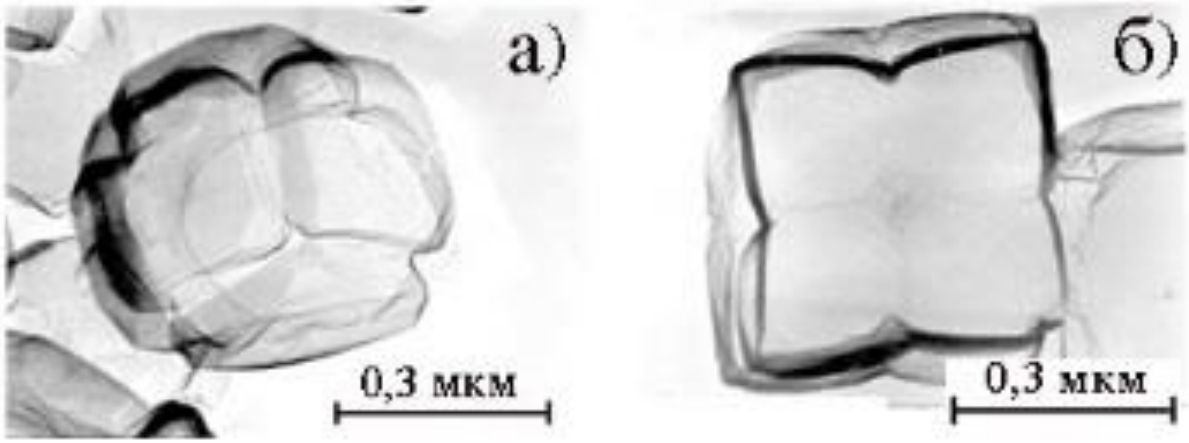

Рис.1.7. Мікрофотографії мікрокристалів CaF_2, осаджених при pF 1,65 (*а*) і 1,75 (*б*). Репліки з частинками твердої фази суспензії оброблені розчином Al_2O_3.

На поверхні цих мікрокристалів присутня відносно невелика кількість локальних ділянок, по всій видимості, що характеризуються підвищеною реакційною здатністю. Ця обставина може бути використана при сенсибілізації зазначених мікросистем, і створює хороші передумови для наступної стадії –

нарощування оболонки галогенсрібного складу. Перед тим як нарощувати оболонку, водно-желатинова суспензія, що містить мікрокристали CaF_2, центрифугуванням і промиванням позбувалася від непрореагувавших речовин. Потім проводилася заміна водно-желатинового розчину, після чого він подавався в реактор для нарощування галогенсрібної оболонки.

1.2.2. Методика нарощування $AgBr$ оболонки на ядра CaF_2.

Як уже згадувалося, найбільш важливими параметрами синтезу мікрокристалів $AgBr$ за двоструменевою методикою є концентрації і швидкості подачі розчинів, в даному випадку, $AgNO_3$ і KBr, температура, кількість аміаку і значення підтримуваного pBr (від 1,3 до 10,0). Саме ці параметри визначають пересичення і розчинність галогенідів срібла, утворення критичних зародків і співвідношення швидкостей росту різних граней мікрокристалів [48].

Тому для створення оболонки з $AgBr$ на ядрі CaF_2 слід знайти інтервали значень зазначених параметрів, при яких пересичення і розчинність галогенідів срібла давали б можливість утворювати зародки $AgBr$ на поверхні несрібних ядер, але було б недостатнім для спонтанного їх утворення в об'ємі розчину. В результаті проведених експериментів ми прийшли до наступних режимів нарощування оболонки $AgBr$ на ядра CaF_2.

Розчини $AgNO_3$ і KBr $1N$ концентрації подавалися при температурі 50°С в емульсійний стакан зі швидкістю 20 *мл* в

хвилину. Після закінчення введення розчинів вимірюється об’єм отриманого продукту і додається 20% желатину в кількості, яка необхідна для отримання концентрації желатину в кінцевому об’ємі – 3%. Далі емульсія студениться і промивається в холодній дистильованій воді від добре розчинних солей (нітрати калію і натрію).

В даному випадку найбільш суттєвим параметром, що впливає на якість нарощуваної галогенсрібної оболонки, є умова розчинності $AgBr$. На Рис.1.8 наведено характерні мікрофотографії CaF_2 з нарощеною на них оболонкою $AgBr$, отримані при різних варіантах кристалізації $AgBr$ на поверхні мікрокристалів CaF_2.

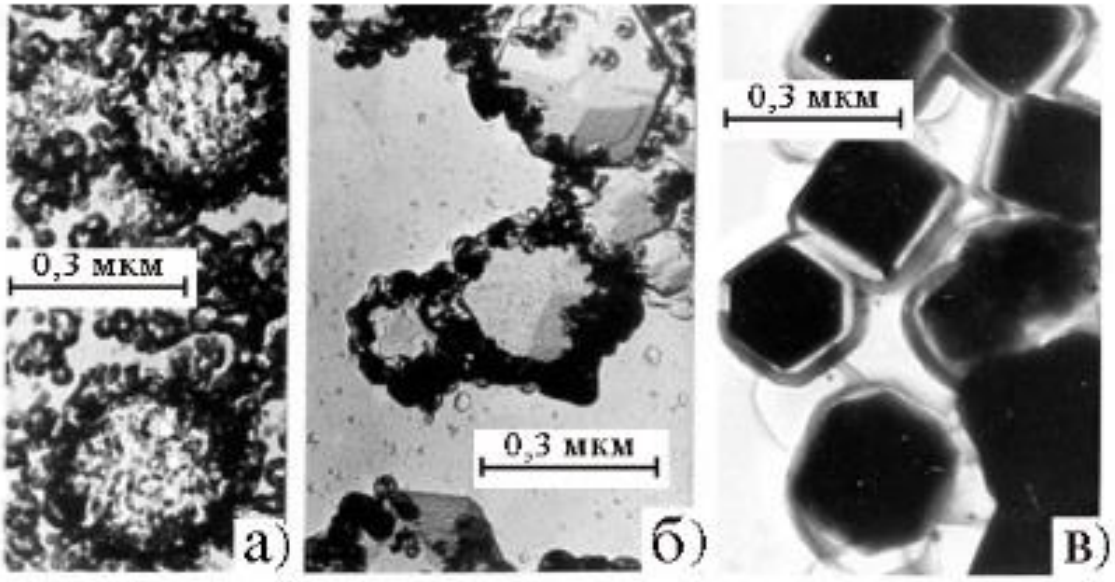

Рис.1.8. Мікрофотографії, що ілюструють результати різних варіантів кристалізації $AgBr$ на поверхні мікрокристалів CaF_2 в умовах: *а*) низького pBr (від 1,3 до 2,0), *б*) середнього pBr (від 2,0 до 4,0), *в*) високого pBr (від 4,0 до 7,0) (розчинності $AgBr$ (ДР $= [Ag^+] \cdot [Br^-] = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$).

Репліки з частинками твердої фази оброблені розчинами H_2SO_4 (*а, б*) і $Na_2S_2O_3$ (*в*).

З Рис.1.8 видно, що при нарощуванні оболонки за умов низької та середньої розчинності $AgBr$ оболонка має блочну структуру (Рис.1.8, *а, б*). У разі високої розчинності оболонка уявляється гладкою, без ознак блокової структури (Рис.1.8, *в*). Саме ці мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» і використовувалися нами для досліджень.

1.3. Спектральна сенсибілізація емульсій, що містять мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$».

Ефективне використання барвників (Бр) при вирішенні завдання, пов'язаного з розширенням області спектральної чутливості емульсій, що містять галогенід срібла, вимагає подолання низки проблем. При підвищених концентраціях барвника, відбувається утворення його H і J-агрегатів [49]. У цьому випадку може знижуватися спектральна чутливість емульсії через явища самодесенсибілізації барвника, яка обумовлена взаємодією різних збуджених і незбуджених агрегатних форм барвника, результатом чого є не генерація нерівноважних носіїв заряду (електронів і дірок) від барвника в мікрокристали $AgHal$, а люмінесценція барвника. Виходом із ситуації неефективного використання фотоелектронів може бути просторове розділення взаємодіючих таким чином різних агрегатних форм барвника.

Ситуація, подібна самодесенсібілізації, виникає і при використанні для розширення області спектральної чутливості галогеніду срібла двох і більше типів барвників, що поглинають світло в різних областях спектру. Їх взаємодія теж може приводити

до самодесенсибілізації барвників.

Вирішення зазначених проблем спектральної сенсибілізації можливо при застосуванні емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка». В силу особливостей будови гетерофазних мікросистем, барвники-сенсибілізатори можуть бути висаджені не тільки на зовнішню поверхню галогенсрібної оболонки, але і на внутрішню її поверхню, тобто на межу поділу ядра і оболонки.

Технологія, що дозволяє адсорбувати барвник як на поверхні несрібного ядра і зарощувати його галогенсрібною оболонкою, так і на зовнішній поверхні оболонки, і склала предмет викладу в цьому розділі.

Для досліджень були обрані мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», так як за своїми основними характеристиками вони є кращими, порівняно з гетерофазними мікросистемами, що містять в якості ядер PbF_2 або $BaSO_4$ [59 – 62]. Для спектральної сенсибілізації цих мікросистем нами були використані різні за складом і зарядовим станом барвники, представлені в Таблиці 2.

Таблиця 2. Використовувані барвники

Барвник	Найменування	Зарядовий стан	$E_{1/2}^{Red}$ (В)	$E_{1/2}^{Ox}$ (В)
БрI	Піридинова сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етил-4,5,4', 5'-дібензотіакарбоцианінбетаіна	аніонний	−1,12	+0,62
БрII	натрієва сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-1,1'-діетил-5,5'-дікарбоетоксіміда-	аніонний	−1,6	+0,63

	карбоцианінбетаїна			
БрIII	1,1'-діетил-хіно-2,2'-цианінйодід	катіонний	−1,1	+1,1
БрIV	3,3'-діетил-9,11 (β, β'-діметилтриметилен) тіатетракарбоцианінйодід	катіонний	–	–

Спектральна сенсибілізація отриманих емульсій з використанням зазначених барвників проводилася в концентрації 10^{-4} *моль* Бр/*моль* CaF_2, яка забезпечувала утворення в емульсії всіх форм агрегації Бр: димерів, H- і J-агрегатів [50].

Для експериментальних досліджень були виготовлені типи емульсій (умовно *А*, *Б*, *В*, *Г*), представлені в Таблиці 3.

Таблиця 3. Типи досліджуваних емульсій

Емульсія	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка	Барвник на оболонці
А	CaF_2 CaF_2	БрI БрIII	– –	– –
Б	CaF_2 CaF_2 CaF_2	– – –	$AgBr$ $AgBr$ $AgBr$	БрI БрII БрIII
В	CaF_2	БрI БрII БрIII	$AgBr^*$ $AgBr^*$ $AgBr^{**}$	– – –
Г	CaF_2	БрI БрIII	$AgBr^*$ $AgBr^{**}$	БрIV

* для БрІ може окислюватися в розчині іонами срібла, тому в реакційну суміш спочатку подавали KBr і $KCNS$, а тільки потім розчини желатину і $AgNO_3$.

** для БрІІІ в суспензію відразу вводили водні розчини нітрату срібла, желатину і броміду калію з аміаком.

Готові зразки світлочутливих емульсій поливали на скляні пластинки 9х12 сантиметрів.

Дослідження спектрів відбиття і поглинання емульсій проводилися при кімнатній температурі на СФ-10 за стандартною методикою.

Для спектросенситометричних досліджень експонування пластинок світлом довжин хвиль в діапазоні 400 – 1100 *нм* проводилося у спектросенситометрі ІСП-3 за стандартною методикою [51].

Для проявлення експонованих емульсій використовувалися поверхневий і глибинний проявники [40]. Поверхневий проявник проявляє тільки ті гетерофазні мікросистеми, в яких центри прихованого зображення знаходяться на зовнішній поверхні $AgBr$ оболонки. Глибинний проявник проявляє ті гетерофазні мікросистеми, в яких центри прихованого зображення знаходяться не тільки на поверхні, але і в об'ємі $AgBr$ оболонки аж до поверхні ядра CaF_2. Вимірювання оптичної густини D експонованих шарів, яка пропорційна концентрації проявлених центрів прихованого зображення, проводилося на мікрофотометрі МФ-4. Таким чином, запропоновані способи проявлення дозволяють нам простежити не тільки за положенням центрів прихованого зображення по всьому

об'єму галогенсрібної оболонки композиційної системи, але і за концентрацією центрів прихованого зображення в залежності від довжини хвилі засвічуючого світла.

Люмінесцентні дослідження емульсій проводили при Т = 77 К на установці і за методикою, описаною в [52]. Реєстрація спектрів люмінесценції гетерофазних мікросистем здійснювалася в двох режимах:

«стаціонарний» – люмінесценція вимірюється постійно протягом часу більше 10^{-3} *с* при безперервному збудженні;

«фосфоресцентний» – збудження *П*-подібними імпульсами тривалістю ~10^{-4} *с*, між якими слідує «темновий» інтервал тривалістю ~10^{-3} *с* протягом якого відбувається реєстрація люмінесценції протягом ~10^{-4} *с*. Після цього цикл повторюється з частотою 800 *Гц*.

1.3.1. Залежність спектральної сенсибілізації мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» від розміру ядра.

У наших експериментах відношення активностей іонів F^- і Ca^{2+} при синтезі ядер CaF_2 (див. Розділ 1.2.1) підбиралися таким, щоб середній розмір ядра в мікросистемі становив $\overline{d} \approx$ 0,35 мкм і $\overline{d} \approx 0{,}05$ мкм.

На Рис.1.9, а представлені спектри відбиття емульсій типу *А*, що містять БрІ. Середній розмір ядра CaF_2 в гетерофазній мікросистемі становив $\overline{d} \approx 0{,}35$ мкм. Видно, що в спектрах відбиття присутні смуги, обумовлені відбиттям молекул і *J*-агрегатів БрІ (максимуми смуг вказані на Рис.1.9, *а* стрілками).

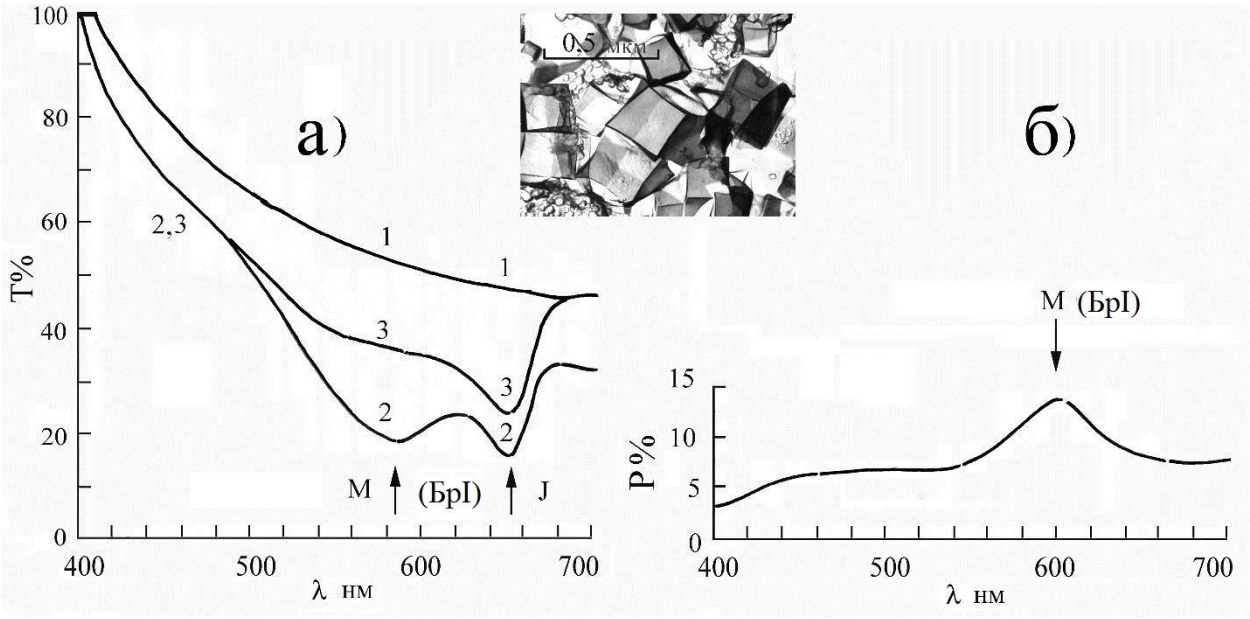

Рис.1.9. *а*) Спектри відбиття емульсії типу *А*, що не містять барвник (1); емульсії типу *А* і містить БрI (2, 3) до (2) і після (3) промивання її спиртом.

б) Спектр пропускання спирту після промивання їм емульсії типу *А*, що містить БрI.

На вставці Рис.1.9 представлені електронно-мікроскопічні фотографії використовуваних нами ядер CaF_2 ($\overline{d} \approx$ 0,35 мкм).

Після промивання спиртом такої емульсії, спирт набуває забарвлення і, як показують дослідження спектрів пропускання, це забарвлення зумовлене молекулами БрI (максимум смуги пропускання, відповідний молекулам БрI на Рис.1.9, б вказано стрілкою). При цьому у спектрі відбиття емульсії після обробки її спиртом (Рис.1.9, *а*, крива 3) смуга, відповідна молекулам БрI, зникає.

На Рис.1.10, а представлені спектри відбиття емульсій типу *A*, що містять БрІ. Середній розмір ядра CaF_2 в гетерофазній мікросистемі становив $\overline{d} \approx$ 0,05 мкм.

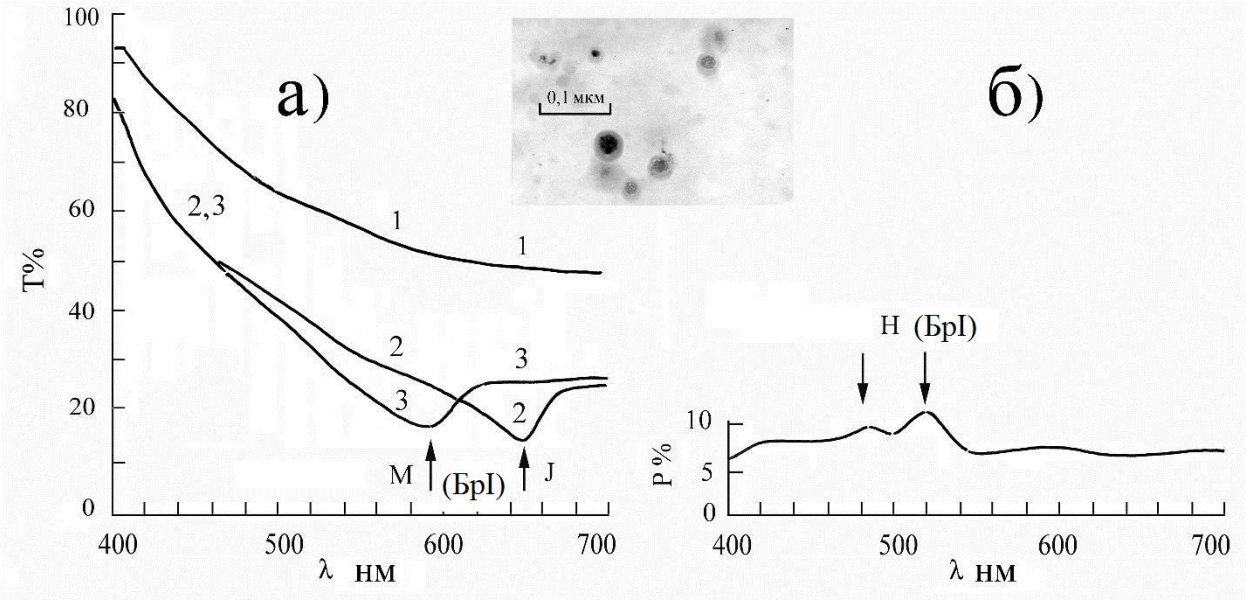

Рис.1.10. *а*) Спектри відбиття емульсії типу *A*, що не містить барвника (1); эмульсії типу *A*, що містить БрІ (2, 3) до (2) і після (3) промивання її спиртом.

б) Спектр пропускання спирту після промивання їм емульсії типу *A*, що містить БрІ.

На вставці Рис.1.10 представлені електронно-мікроскопічні фотографії використовуваних нами ядер CaF_2 ($\overline{d} \approx$ 0,05 мкм).

Як випливає з Рис.1.10, *а*, крива 2, в спектрах відбиття присутні смуги відповідні як молекулам, так і J-агрегатам БрІ (максимуми смуг вказані на Рис.1.10, *а* стрілками). Однак, після промивання емульсії спиртом, в спектрі відбиття присутня тільки смуга, відповідна молекулам БрІ, смуга ж, характерна для J-агрегатів БрІ, відсутня (Рис.1.10, *а*, крива 3).

В спектрі пропускання спирту після промивання емульсії спостерігаються максимуми (на Рис.1.10, *б* вони вказані стрілками), відповідні поглинанню димерів і H-агрегатів БрІ.

З аналізу експериментальних даних, представлених на Рис.1.9 і Рис.1.10, випливає, що в емульсії типу *А*, що містить ядра CaF_2 із середнім розміром $\overline{d} \approx 0{,}05$ мкм, барвник закріплюється на поверхні ядра CaF_2 переважно в молекулярному стані, а в емульсії типу *А*, що містить ядра CaF_2 із середнім розміром $\overline{d} \approx 0{,}35$ мкм – в J-агрегованому стані.

На Рис.1.11 представлені результати спектросенситометричних випробувань емульсій типу *Б, В* і *Г*. Середній розмір ядра CaF_2 в мікросистемі становив $\overline{d} \approx 0{,}35$ мкм. Як випливає з даних, представлених на Рис.1.11, *а*, оптична густина D експонованої емульсії типу *Б* з БрІ після обробки її поверхневим проявником (Рис.1.11, *а*, крива 1) зростає в порівнянні з оптичною густиною неекспонованої емульсії D_0 (Рис.1.11, *а*, крива 3), виявляючи максимуми (на Рис.1.11, *а*, вони вказані стрілками) в області власного поглинання оболонки $AgBr$ (λ_{max}≈450 *нм*), молекулярного БрІ (λ_{max}≈630 *нм*) і J-агрегованного БрІ (λ_{max}≈690 *нм*).

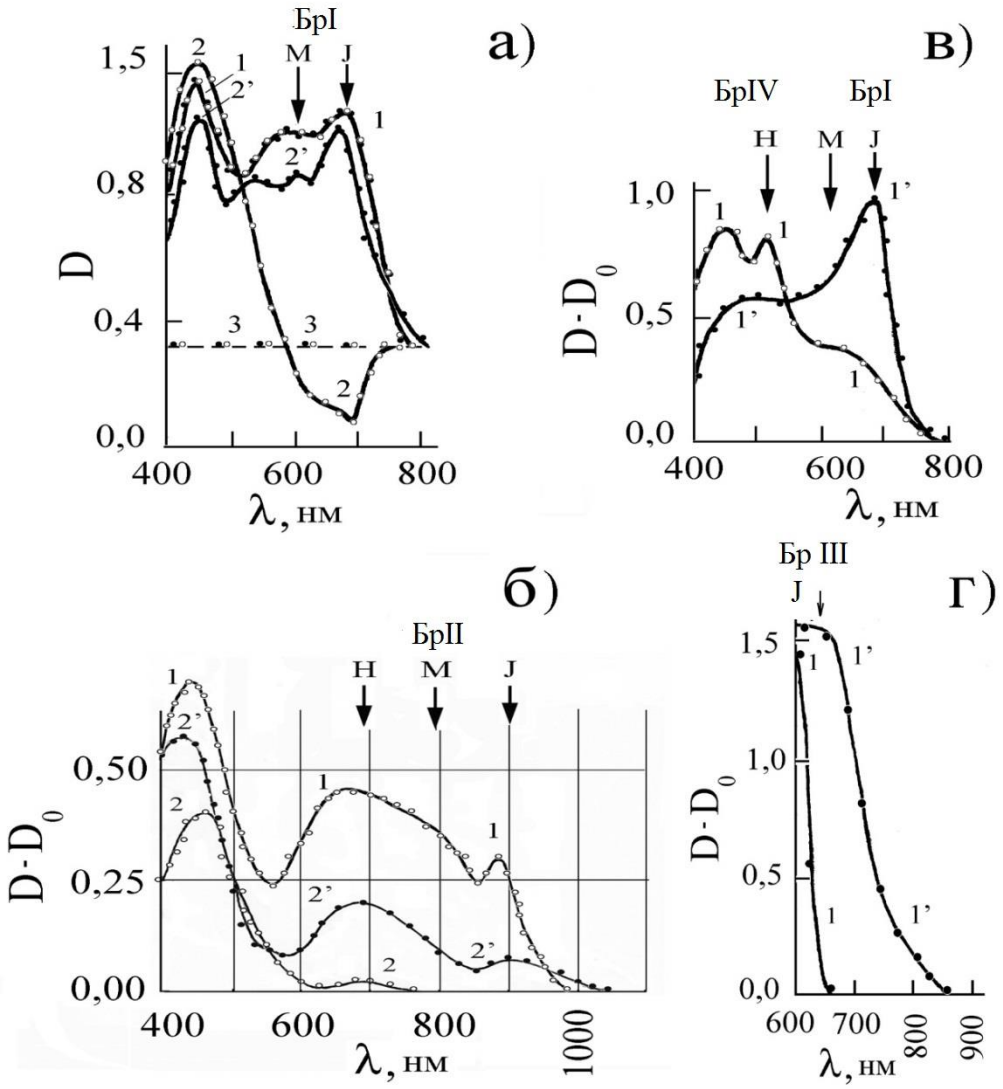

Рис.1.11. *а*) Залежність оптичної густини D експонованих шарів емульсій типу *Б* (1) і *В* (2,2'), що містять БрІ, від довжини хвилі експонуючого світла після прояву в поверхневому (1, 2) і глибинному (2') проявниках. Штриховою лінією (3) позначена оптична густина вуалі D_0 неекспонованих емульсій типу *Б* і типу *В* і проявлених як в поверхневому, так і глибинному проявниках.

б) Залежність оптичної щільності $D - D_0$ експонованих шарів емульсій типу *Б* (1) і типу *В* (2, 2'), що містять БрІ, від довжини хвилі експонуючого світла після проявлення в поверхневому (1, 2) і глибинному (2') проявниках.

в) Фрагмент кривої залежності оптичної густини $D - D_0$ експонованих шарів емульсій типу *Б* (1) і типу *В* (1'), які містять БрIII, від довжини хвилі експонуючого світла, проявлених в поверхневому (1) і глибинному (1') проявниках.

г) Залежність оптичної густини $D - D_0$ експонованих шарів емульсій типу *Г*, що містять БрI на внутрішній, а БрIV на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$, від довжини хвилі експонуючого світла після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (1') проявниках.

Для експонованої емульсії типу B з БрI аналогічне зростання оптичної густини D по відношенню до D_0 спостерігається після обробки її тільки глибинним проявником (Рис.1.11, *а*, крива 2'). Після обробки її поверхневим проявником зростання D має місце лише в області власного поглинання оболонки $AgBr$ (λ_{max}≈450 *нм*). В областях же поглинання молекулярного БрI (λ_{max}≈630 *нм*) і J-агрегата БрI (λ_{max}≈690 *нм*), навпаки, спостерігається зменшення оптичної густини D по відношенню до D_0 (Рис.1.11, *а*, крива 2).

При поверхневому проявленні експонованої емульсії типу B з БрI оптична густина в залежності від довжини хвилі експонуючого світла має максимум в області поглинання оболонки $AgBr$ (λ_{max}≈450 *нм*), і невеликий максимум в області поглинання H-агрегатів БрI (λ_{max}≈700 *нм*) (Рис.1.11, *б*, крива 2).

При глибинному проявленні емульсії типу B, як і для емульсії типу *Б*, для оптичної густини від довжини хвилі експонуючого світла спостерігається її збільшення не тільки в області поглинання оболонки $AgBr$, а й в області поглинання молекулярного, H- і J-

агрегатів БрII (λ_{max}≈800, 700 і 900 *нм*, відповідно) аж до 1100 *нм* (Рис.1.11,*б*, крива 2').

Слід зазначити також, що для емульсії типу B, коли Бр закріплений на внутрішній поверхні оболонки $AgBr$, зростання оптичної густини D по відношенню до D_0 спостерігається в більш довгохвильовій області спектра, ніж в разі емульсії типу *Б*, коли барвник знаходиться на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ (наприклад, в разі БрII аж до 1100 *нм*, Рис.1.11, *б* (порівняй криві 1 і 2')), в разі БрI аж до 810 *нм*, Рис.1.11, *а* (порівняй криві 1 і 2')). Іншими словами, поріг спектральної чутливості емульсії типу *В*, в порівнянні з емульсією типу *Б*, зміщується в довгохвильову область.

Найбільш яскраво таке розширення області спектральної чутливості емульсії типу B по відношенню до емульсії типу $Б$ в ближню інфрачервону частину спектру проявляється для емульсій, що містять БрIII (Рис.1.11, *в* (порівняй криві 1 і 1')).

Що ж стосується емульсії типу *Г*, то згідно Рис.1.11, *г* позитивна різниця $D - D_0$ має місце після експонування її світлом як з області поглинання БрI, так і БрIV, виявляючи при цьому максимуми на довжинах хвиль, характерних для H- і J-агрегатних форм барвників.

Раніше в роботі [53] була показана принципова можливість зарощування барвника, адсорбованого на ядрі CaF_2 оболонкою $AgBr$ без уточнення агрегатного стану Бр і його ролі в процесі спектральної сенсибілізації. Зіставлення отриманих нами результатів однозначно доводить можливість зарощування

оболонкою $AgBr$ поряд з молекулами і J-агрегатів Бр, які адсорбовані на ядрі CaF_2. Однак, можливість зарощування J-агрегатів Бр, адсорбованих на ядрі CaF_2, оболонкою $AgBr$ істотно залежить від співвідношення розмірів ядра CaF_2 і J-агрегатів барвника.

Якщо розміри ядра досить великі ($\overline{d} \approx$ 0,35 мкм) в порівнянні з розмірами J -агрегатів Бр, то J-агрегати Бр, адсорбовані на поверхні ядра CaF_2 зарощуються оболонкою $AgBr$.

Дійсно, як випливає з Рис.1.11, a, центри прихованого зображення при засвічуванні емульсії типу B світлом з області поглинання J-агрегата Бр виявляються тільки при проявленні емульсії глибинним проявником і відсутні при проявленні поверхневим проявником. Для емульсії типу *Б*, коли J-агрегати Бр розташовуються на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$, центри прихованого зображення при засвічуванні емульсії світлом з області поглинання J-агрегата Бр виявляються при проявленні як поверхневим, так і глибинним проявником. Роль J-агрегатів Бр, розташованих на внутрішній поверхні оболонки $AgBr$, в процесі спектральної сенсибілізації відрізняється від ситуації, коли J-агрегати Бр адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$:

<u>по-перше</u>, спостерігається ефект «просвітлення» – оптична густина D емульсії типу B, експонованої світлом з області поглинання J-агрегатів Бр і проявленої в поверхневому проявнику, виявляється менше ніж оптична густина вуалі D_0;

<u>по-друге</u>, спектральна чутливість емульсії зміщується в довгохвильову область у порівнянні з тим, коли J-агрегати Бр

адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ (Рис.1.11, *а* і Рис.1.11, *б* (порівняй криві 1 і 2')). Це може відбуватися за рахунок розділення нарощуваною оболонкою $AgBr$ молекулярного і J-агрегованого Бр. На внутрішній поверхні оболонки $AgBr$ залишається Бр в J-агрегованому стані, а молекулярний Кр витісняється на зовнішню поверхню оболонки $AgBr$. Просторове розділення різних форм Бр усуває їх взаємодію при фотозбудженні, яке, по всій видимості, призводило до рекомбінаційної люмінесценції молекулярного Бр (тобто до самодесенсібілізації), а не до генерації вільних носіїв заряду в галогеніди срібла для утворення прихованого зображення. Таким чином, це можна розглядати як ефект зняття самодесенсібілізації.

Роль оболонки $AgBr$ в гетерофазній мікросистемі, що містить ядра CaF_2 «великих» розмірів, складається не тільки в просторовому розділенні молекулярного і J-агрегованого Бр, але може приводити і до утворення внутрішніх електричних полів в гетерофазній мікросистемі, які сприяють ефективному розподілу носіїв заряду. Поділ нерівноважних носіїв заряду в разі гетерофазної мікросистеми і забезпечує виникнення ефекту «просвітлення» в емульсії типу В (Рис.1.11, *а*, крива 2). Спостережуване «просвітлення» свідчить про те, що кількість нейтральних кластерів срібла Ag_m^0 на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ зменшується в результаті реакції

$$Ag_m^0 + p \rightarrow Ag_m^+ \rightarrow Ag_{m-1}^0 Ag^+ \rightarrow Ag_{m-1}^0 + Ag_i^+. \qquad (1.4)$$

Поява дірок (p) на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ обумовлена наступною причиною. Присутність J-агрегатів БрІ на внутрішній поверхні оболонки $AgBr$ супроводжується реакцією

$$Ag_n^+ + Kp^0(J-\text{агрегат}) \rightarrow Ag_n^0 + Kp^+(J-\text{агрегат}). \quad (1.5)$$

Реакція (1.5) може бути стимульована і дією світла з області поглинання J-агрегатів БрІ. Як було встановлено нами в [53], основний синглетний рівень J-агрегата БрІ лежить нижче рівня стелі валентної зони (ВЗ) $AgBr$, в результаті чого, дірка, локалізована на Бp^+, переходить в ВЗ $AgBr$.

$$Kp^+(J-\text{агрегат}) \rightarrow Kp^0(J-\text{агрегат}) + p, \quad (1.6)$$

потім дірка в ВЗ мігрує до зовнішньої поверхні оболонки $AgBr$ і забезпечує протікання реакції (1.4).

Додатковим свідченням механізму «самодесенсибілізації», який розглядається нами, є низькотемпературні (Т = 77 К) люмінесцентні дослідження. Якщо розміри ядра досить великі ($\overline{d} \approx$ 0,35 мкм) в порівнянні з розмірами J-агрегатів барвника, тоді, за нашими уявленнями, J-агрегати барвника адсорбуються на поверхні ядер CaF_2 при збереженні оптичного контакту з молекулярним барвником. Саме тому в спектрі люмінесценції спостерігається смуга H-агрегатів (λ_{max}≈520–540 *нм*) і найбільш інтенсивна смуга люмінесценції J-агрегатів БрІ (λ_{max}≈700–710 *нм*) (Рис.1.12, *а*, крива 1), яка ефективно збуджується при поглинанні світла Бр (Рис.1.12, *б*, крива 1').

У фосфоресцентному режимі реєстрації світіння, як при збудженні молекул ($\lambda \approx$ 610-630 *нм*), так і J-агрегатів БрІ ($\lambda \approx$ 670–690 *нм*), спектр характеризується наявністю двох максимумів

світіння: аномально сповільненої флуоресценції J-агрегатів БрІ ($\lambda_{max} \approx 700–710$ *нм*) і фосфоресценції молекулярного БрІ ($\lambda_{max} \approx 800–820$ *нм*) (Рис.1.12, *б*, криві 2' і 3').

Після нарощування на ядра CaF_2 з барвником оболонки $AgBr$, тобто створення емульсії типу B, в спектрах люмінесценції ми спостерігаємо, що в «стаціонарному» режимі збудження різко падає інтенсивність люмінесценції J-агрегатів БрІ в порівнянні зі смугами люмінесценції молекулярного ($\lambda \approx 610–630$ *нм*) і H-агрегованого БрІ ($\lambda \approx 520–540$ *нм*) (Рис.1.12, *в*, крива 1).

У «фосфоресцентному» режимі реєстрації світіння, при збудженні світлом оболонки $AgBr$ спостерігається аномально уповільнена флуоресценція молекулярного БрІ ($\lambda \approx 620 – 640$ *нм*) і тільки в незначній мірі J-агрегатів БрІ ($\lambda \approx 670 – 690$ *нм*) (Рис.1.12, *в*, крива 3), причому спектр збудження світіння аномально сповільненої флуоресценції молекулярного БрІ містить один максимум, який відповідає поглинанню оболонки $AgBr$ (Рис.1.12, *г*, крива 1').

При збудженні з області поглинання молекулярного БрІ в спектрі світіння спостерігається тільки фосфоресценція молекулярного БрІ ($\lambda \approx 800–820$ *нм*), спектри збудження якої містять як смугу характерну для $AgBr$ оболонки ($\lambda \approx 420–440$ *нм*), так і для молекулярного БрІ ($\lambda \approx 600$ *нм*) (Рис.1.12, *г*, крива 2').

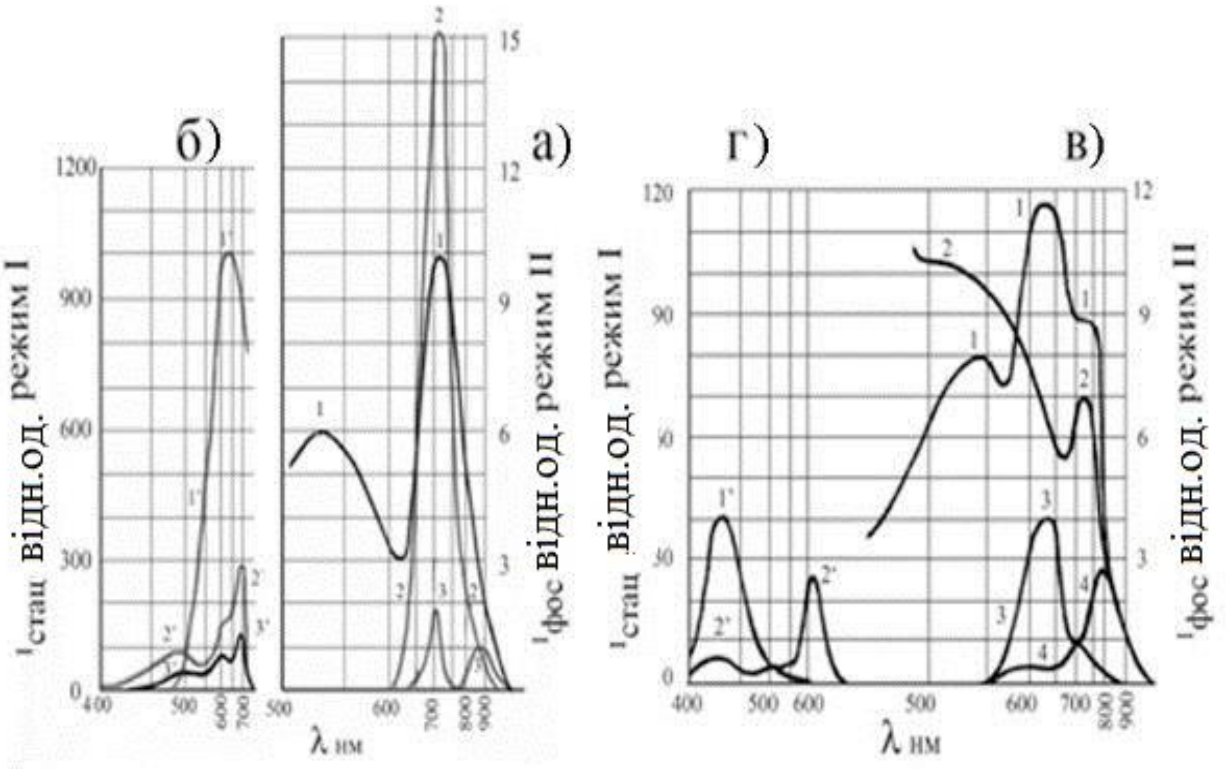

Рис.1.12. *а*) Спектри світіння (Т= 77 К) емульсії типу *А*, які вимірювалися в «стаціонарному» (1, 2) і «фосфоресцентному» (3) режимах при збудженні світлом довжини хвилі λ (*нм*): 1 – 337; 2 – 500; 3 – 690,

б) спектри збудження світіння (Т= 77 К) емульсії типу *А*, які вимірювалися в стаціонарному (1') і фосфоресцентному (2', 3') режимах для довжин хвиль випромінювання (λ_{max} (*нм*): 1' – 880; 2'– 720; 3' – 820,

в) спектри світіння (Т= 77 К) емульсії типу *В*, виміряні в «стаціонарному» (1, 2) і «фосфоресцентному» (3, 4) режимах при збудженні світлом довжин хвиль λ (*нм*): 1 – 337; 2 – 450; 3 – 430; 4 – 600,

г) спектри збудження світіння (Т= 77 К) емульсії типу *В*, які вимірювалися в «фосфоресцентному» (1', 2') режимі для довжин хвиль світіння λ_{max} (*нм*): 1' – 620; 2' – 800.

Отже, наші спектросенситометричні характеристики, спектри відбиття і люмінесценції свідчать про те, що в гетерофазній мікросистемі ($\overline{d} \approx 0{,}35$ мкм) оболонка $AgBr$ просторово відокремлює молекулярний і агрегований барвник, які, як правило, знаходяться в оптичному контакті, що і викликає процеси, пов'язані з самодесенсибілізацією барвників.

Тепер перейдемо до розгляду випадку, коли розміри ядра ($\overline{d} \approx 0{,}05$ мкм) можна порівняти з розмірами J-агрегата Бр. Як було сказано раніше, в цьому випадку найбільше «закріплення» на ядрі CaF_2 відчувають молекули Кр і, отже, природно очікувати, що зарощування оболонкою $AgBr$ призведе до витіснення на зовнішню оболонку не молекул Бр, як це мало місце у випадку, розглянутому вище при $\overline{d} \approx 0{,}35$ мкм, а J-агрегатів Бр. Дійсно, як випливає з люмінесцентних досліджень (Рис.1.13, на прикладі БрІ) саме такий поділ агрегатних форм Бр і відбувається при зарощуванні ядер, на поверхні яких адсорбований Бр, що містяться в емульсії типу *А* оболонкою $AgBr$, тобто утворення емульсії типу *В*.

В емульсії типу *А* ($\overline{d} \approx 0{,}05$ мкм) між молекулами і J-агрегатами Бр відбувається взаємодія, яка супроводжується фосфоресценцією молекулярного Бр (для БрІ – ($\lambda_{max} \approx 800$ *нм*, Рис.1.12, *а*, крива 1) при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегата Бр (для БрІ – ($\lambda_{max} \approx 690$ *нм*, Рис.1.13, *б*, крива 1').

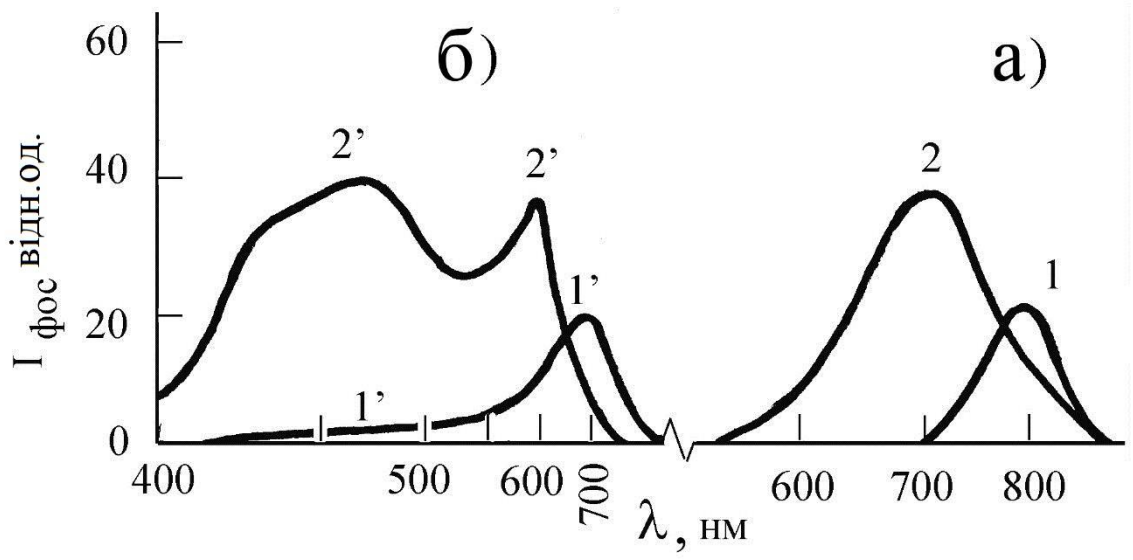

Рис.1.13. Спектри (Т=77 К) фосфоресценції (*а*) і збудження фосфоресценції (*б*) емульсій ($\overline{d} \approx$ 0,05 мкм) містять БрІ: 1, 1' – тип *А*; 2, 2' – тип *В*:

а) Спектри люмінесценції (Т=77 К), отримані при збудженні монохроматичним світлом з λ (*нм*): 1 – 690; 2 – 450,

б) Спектри збудження люмінесценції (Т=77 К) з λ_{max} (*нм*): 1' – 800; 2' – 700.

При нарощуванні оболонки $AgBr$ фосфоресценція молекулярного Бр при збудженні *J*-агрегата Бр зникає, і виникає люмінесценція (для БрІ – $\lambda_{max} \approx 700$ *нм*, Рис.1.13, *а*, крива 2), збудження якої здійснюється світлом з області власного поглинання оболонки $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 450$ *нм*, Рис.1.12, *б*, крива 2'). Як відомо [54], така люмінесценція зумовлена аномально сповільненою флуоресценцією J-агрегатів Бр, адсорбованих на поверхні мікрокристалів $AgBr$.

Отже, як випливає з вищесказаного, наші експериментальні дані показали, що галогенсрібна оболонка в мікросистемі «ядро

CaF_2 – оболонка $AgBr$» здатна просторово розділити J-агреговану і молекулярну фази Бр, що позитивно впливає на розширення області спектральної чутливості готової емульсії і знімає ефект самодесенсибілізації барвника. Оболонка також захищає барвник від впливу зовнішнього середовища, що може позитивно позначитися на зберіганні світлочутливості всієї системи в цілому.

Крім цього, наші експериментальні дані дають також позитивну відповідь на питання, чи здатна галогенсрібна оболонка в гетерофазній мікросистемі здійснити просторове розділення різних за складом Бр-сенсибілізаторів. На прикладі БрI і БрIV (Рис.1.11, *г*) показано, що галогенсрібна оболонка в гетерофазній мікросистемі забезпечує просторове розділення різних за складом Бр-сенсибілізаторів, спільне застосування яких призводить до десенсибілізації емульсії.

Однак, залишаються відкритими питання, з яких причин відбувається поділ оболонкою агрегатів і молекул одного і того ж барвника, або різних барвників. Слід з'ясувати також, чому барвник закріплюється на внутрішній поверхні оболонки гетерофазної мікросистеми, і як це залежить від складу ядра мікросистеми.

Одне з пояснень механізму спектральної сенсибілізації гетерофазних мікросистем з ядром CaF_2, коли барвник, адсорбований на внутрішній поверхні галогенсрібної оболонки, приведене у роботі [55], і пов'язане з наявністю лунки травлення на поверхні ядра CaF_2. Таке пояснення не пройшло експериментальну перевірку, і не може бути поширене на

випадок спектральної сенсибілізації гетерофазних мікросистем, ядра яких мають іншу структуру поверхні.

На наш погляд, відповіді на ці питання можна отримати при проведенні порівняння спектральної сенсибілізації мікросистем з різними ядрами.

Для порівняльного дослідження спектральної сенсибілізації нами були обрані мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» і «ядро $AgBr(I)$ – оболонка $AgBr$».

1.3.2. Залежність спектральної сенсибілізації мікросистем «ядро - галогенсрібна оболонка» від структури ядра.

Синтез емульсій, що містять мікросистеми «ядро $AgBr(I)$ – оболонка $AgBr$», проводився двоструменевим аміачним методом, описаним в [56].

Подача однонормальних ($1N$) розчинів $AgNO_3$, і суміші KBr і KI (3 *мол* % йоду) здійснювалася зі швидкістю 6,0 *мл/хв* при температурі 60°С і pAg 8,6. В результаті синтезу отримані для мікросистем ядра представляли собою кубічні мікрокристали $AgBr(I)$ розміром 0,2 *мкм*. Потім на ядра адсорбували барвники, вводячи їх спиртові розчини в емульсію і не адсорбовані на поверхні ядра барвники відділялися центрифугуванням. Після цього на ядра $AgBr(I)$ з адсорбованим барвником здійснювали нарощування оболонки $AgBr$. Для запобігання утворення в емульсії мікрокристалів $AgBr$, не адсорбованих у вигляді оболонки на ядрах з барвниками, температура емульсіфікації була знижена до 50°С,

а швидкість подачі розчинів $AgNO_3$ і KBr була зменшена до 0,4 *мл/хв*; pAg залишався незмінним – 8,6. Це обумовлено тим, що розчинність $AgBr$ в цих умовах нижче, ніж при синтезі ядер і осадження $AgBr$ відбувається тільки на ядрах $AgBr(I)$.

Для спектральної сенсибілізації мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$» і «ядро $AgBr(I)$ – оболонка $AgBr$» нами були використані БрІ і БрІІ (див. Таблицю 2).

Спектральна сенсибілізація мікросистем барвниками проводилася, як і раніше, в концентрації 10^{-4} *моль* Бр/*моль* $AgBr$. Дана концентрація барвника обрана з тим, щоб, крім молекул барвника, було забезпечено утворення всіх форм агрегації барвника: стійких пар молекул барвника – H -агрегатів і стабільної сукупності молекул барвників – J-агрегатів.

Для експериментальних досліджень додатково до емульсій типу *А, Б, В* і *Г* були приготовлені ще три типи емульсій (умовно *Д*, *Е, Ж*), представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Типи досліджуваних емульсій

Тип емульсії	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка
Д	$AgBr(I)$	БрІ	$AgBr$
Е	$AgBr(I)$	БрІІ	$AgBr$
Ж	$AgBr(I)$	БрІ	–

На Рис.1.14 представлені результати сенситометричних і люмінесцентних досліджень емульсії типу *Д*.

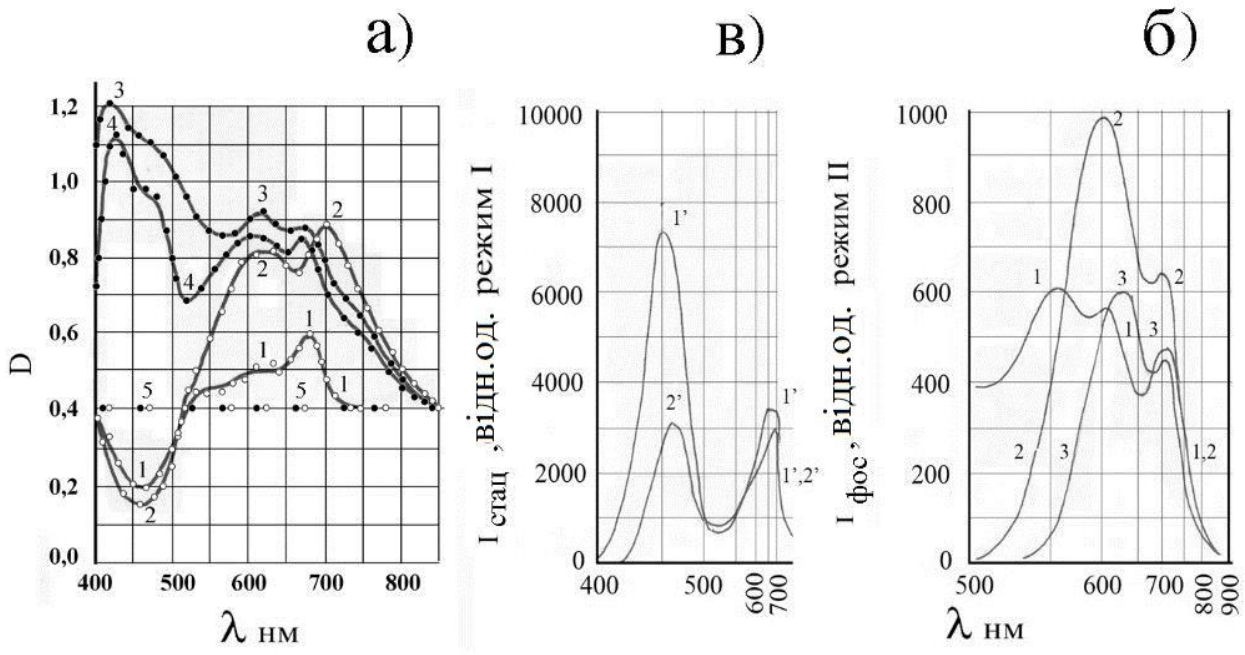

Рис.1.14. *а*) Залежність оптичної густини D від довжини хвилі експонуючого світла шару емульсії типу *Д* після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (2, 3, 4) проявниках з часом окислення поверхневих проявлених центрів t (*хв*): 2 – 0; 3 – 1, 4 – 2;

б) спектри (Т=77 К) люмінесценції емульсії типу *Д*, яка вимірювалася в «стаціонарному» (1) і «фосфоресцентному» (2, 3) режимах реєстрації світіння при збудженні світлом довжиною хвилі λ (*нм*): 1 – 430; 2 – 430; 3 – 690,

в) Спектри збудження люмінесценції емульсії типу *Д* виміряні в «фосфоресцентному» режимі реєстрації на довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання λ_{max} (*нм*): 1' – 600; 2' – 750.

Як випливає з даних, представлених на Рис.1.14, *а*, криві 3 і 4, в разі глибинного проявлення з окисленням поверхневих центрів, оптична густина емульсії типу *Д* зростає в порівнянні з оптичною

густиною неекспонованої емульсії D_0 (Рис.1.14, *а*, крива 5), та виявляє максимуми в області власного поглинання галогеніду срібла ($\lambda_{max} \approx 450$ *нм*), молекулярного БрІ ($\lambda_{max} \approx 630$ *нм*) і *J*-агрегата БрІ ($\lambda_{max} \approx 690$ *нм*).

При поверхневому проявленні (Рис.1.14, *а*, крива 1) або при глибинному проявленні без окислення поверхневих центрів (Рис.1.14, *а*, крива 2), оптична густина емульсії типу *Д* зростає, лише в області поглинання *M*- і *J*-агрегатів БрІ, в області ж власного поглинання галогеніду срібла ($\lambda_{max} \approx 450$ *нм*) спостерігається зниження густини почорніння по відношенню до вуалі. Це свідчить про те, що при нарощуванні оболонки $AgBr$, на відміну від емульсії типу *В*, барвник витісняється на зовнішню поверхню оболонки $AgBr$.

У спектрах люмінесценції емульсії типу *Д* в «стаціонарному» режимі реєстрації (Рис.1.14, *б*, крива 1) при збудженні її світлом з області власного поглинання $AgBr$ (λ = 430 *нм*), також як і для емульсії типу *В* (Рис.1.12, крива 1), спостерігається флуоресценція *H*-агрегатів БрІ (λ_{max} = 540–550 *нм*), світіння оболонки $AgBr$ (λ_{max} = 600–620 *нм*), а також флуоресценція і аномально сповільнена флуоресценція молекулярного (λ_{max}= 630 – 650 *нм*) і *J*-агрегованого БрІ (λ_{max} = 720–750 *нм*). Останні дві смуги люмінесценції, як і в разі емульсії типу *В* (Рис.1.12, криві 3 і 4), найбільш яскраво виражені в фосфоресцентному режимі реєстрації світіння при збудженні світлом з області власного поглинання $AgBr$ ($\lambda \approx 430$ *нм*), а аномально сповільнена флуоресценція *H*-агрегатів БрІ (λ_{max} = 540–550 *нм*) при цьому відсутня (Рис.1.14, *б*,

крива 2). Також для емульсії типу *Д,* на відміну від емульсії типу *В* відсутня фосфоресценція молекулярного БрІ при збудженні світлом з області його поглинання ($\lambda \approx 600$ *нм*).

Слід зауважити, що в світіння емульсії типу *Д* з λ_{max} = 540 – 550 *нм* в «стаціонарному» режимі реєстрації при збудженні її світлом з області власного поглинання $AgBr$ (λ = 430 *нм*) може вносити вклад люмінесценція парних йодних центрів ($I_a^- I_a^-$) і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ ядра $AgBr(I)$ з ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*). Однак, відсутність світіння з ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*) в «фосфоресцентному» режимі при збудженні світлом з області власного поглинання $AgBr$ (λ = 430 *нм*), на наш погляд, свідчить про те, що найбільший внесок в люмінесценцію емульсії типу *Д* з (λ_{max} = 540–550 *нм*) вносить саме флуоресценція H-агрегатів БрІ .

Для емульсії типу *Д* в «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції при збудженні світлом з області поглинання J-агрегатів БрІ (λ_{max} = 690–700 *нм*), на відміну від емульсії типу *В*, в спектрі люмінесценції спостерігається антистоксова люмінесценція $AgBr$ оболонки і аномально уповільнена флуоресценція J-агрегатів БрІ (λ_{max}= 600 – 620 *нм* і 720 *нм*, відповідно) (Рис.1.14, *б*, крива 3). Спектри збудження як антистоксової люмінесценції $AgBr$ оболонки, так і аномально сповільненої флуоресценції J-агрегатів БрІ, при цьому ж «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції описуються двома максимумами, відповідними поглинанню $AgBr$ (λ_{max} = 430–490 *нм*) і поглинанню J-агрегованого БКрІ (λ_{max} = 690–700 *нм*) (Рис.1.14, *б*, криві 1' і 2', відповідно).

Відзначимо, що антистоксова зелена люмінесценція в ядрі $AgBr(I)$ (λ_{max}≈560 *нм*) при збудженні світлом з області поглинання *J*-агрегатів БрІ в цьому випадку відсутня. Звертає на себе увагу також відсутність фосфоресценції молекулярного барвника БрІ з (λ_{max} = 800 *нм*) при збудженні світлом з області поглинання J-агрегатів БрІ.

Слід зауважити, що в разі безпосереднього оптичного контакту $AgBr(I)$ і БрІ при збудженні світлом з області поглинання J-агрегатів БрІ, спостерігається зелена антистоксова люмінесценція ядра $AgBr(I)$ ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*) і стоксова фосфоресценція молекулярного БрІ ($\lambda_{max} \approx 800$ *нм*) [57]. Також при безпосередньому осадженні БрІ на поверхню $AgBr(I)$ і при збудженні світлом з області власного поглинання $AgHal$ ($\lambda_{max} \approx 430$ *нм*) в «фосфоресцентному» режимі спостерігається світіння з ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*), а аномально сповільнена флуоресценція H-агрегатів БрІ при цьому повністю відсутня [58].

Як було вже сказано, спектросенситометричні випробування емульсії типу *В*, яка містить катіонний БрІ (див. Таблицю 2), показали, що в цьому випадку відбувається зарощування барвника світлочутливою оболонкою $AgBr$ (Рис.1.11, *б*). Про це переконливо свідчать дані по проявленню експонованої емульсії типу *В* в порівнянні з емульсією типу *Б*, яка містить БрІІ.

Порівняльна характеристика емульсії типу *Е* (див. Таблицю 4) з емульсією типу *В* (див. Таблицю 3), що містить БрІІ,

показала, що спектри оптичної густини по відношенню до вуалі $(D - D_0)$ емульсії типу E з БрІ спостерігаються в тих же спектральних смугах, що і в разі емульсії типу B. На відміну від емульсії типу B для емульсії типу E не спостерігається розширення області спектральної чутливості з БрІ в довгохвильову частину спектру (Рис.1.15, *а*, порівняй криві 1, 2 і 3), отже, БрІІ при нарощуванні $AgBr$ на ядро $AgBr(I)$ витісняється на зовнішню поверхню оболонки $AgBr$.

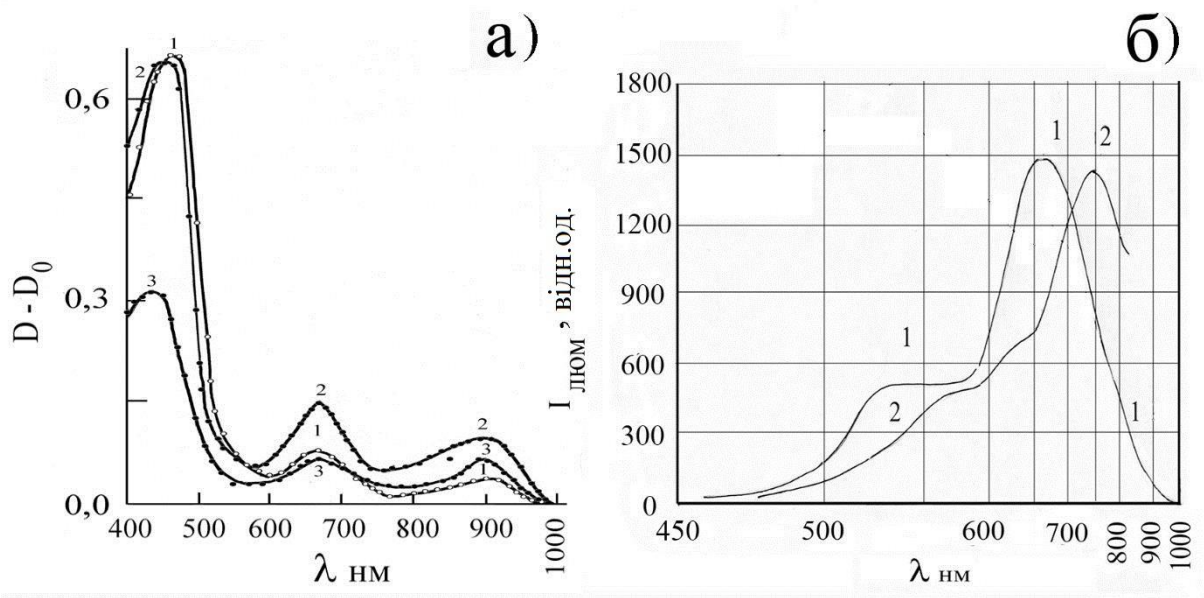

Рис.1.15. *а*) Залежність оптичної густини $D - D_0$ від довжини хвилі експонуюч світла шарів емульсій типу E з БрІ після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (2, 3) проявниках з окисленням поверхневих центрів t (*хв*): 2 – 1; 3 – 20,

б) Спектри люмінесценції (Т=77 К) емульсії типу E з БрІІ, виміряні в «стаціонарному» режимі при збудженні світлом довжиною хвилі λ (*нм*): 1 – 430; 2 – 900.

У спектрах люмінесценції емульсії типу E з інфрахроматичним БрІІ в «стаціонарному» режимі реєстрації

світіння при збудженні світлом з області власного поглинання $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 430$ *нм*), спостерігається зелене світіння парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ ядра $AgBr(I)$ ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*), оболонки $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 610$ *нм*) і H-агрегатів БрІІ ($\lambda_{max} \approx 700–750$ *нм*). Дві останні смуги світіння в спектрі люмінесценції при перекритті створюють одну широку смугу з ($\lambda_{max} \approx 660$ *нм*) (Рис.1.15, *б*, крива 1).

В спектрах люмінесценції эмульсії типу E з инфрахроматичним КрІІ в «стаціонарному» режимі реєстрації світіння при збудженні світлом з області власного поглинання $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 430$ *нм*), спостерігається зелене світіння парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ ядра $AgBr(I)$ ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*), оболонки $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 610$ *нм*) і H-агрегатів БрІІ ($\lambda_{max} \approx 700$-$750$ *нм*). Дві останні смуги світіння у спектрі люмінесценції при перекритті утворюють одну широку смугу з $\lambda_{max} \approx 660$ *нм* (Рис.1.15, *б*, крива 1).

У «стаціонарному» режимі реєстрації спектрів люмінесценції емульсії типу *E*, при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегатів БрІІ ($\lambda_{max} = 900$ *нм*) зареєстрована антистоксова люмінесценція оболонки $AgBr$ ($\lambda = 600–620$ *нм*) і H-агрегатів БрІІ ($\lambda = 700–750$ *нм*). Антистоксова люмінесценція парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ ядра $AgBr(I)$ ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*) при цьому не спостерігається (Рис.1.15, *б* крива 2).

Таким чином, виходячи з люмінесцентних даних, для емульсії типу E не відбувається зарощування оболонкою $AgBr$ катіонного

агрегуючого інфрахроматичного БрІІ, адсорбованого на ядрі $AgBr(I)$.

Якщо підводити підсумок, то можна сказати, що для експонованої і проявленої в поверхневому проявнику емульсії типу B, в спектральній області, яка відповідає поглинанню молекулярного і J-агрегованого БрІ відбувається зменшення оптичної щільності почорніння по відношенню до вуалі (Рис.1.11, a, крива 1), а при проявленні в глибинному – збільшення (Рис.1.11, a, крива 2), це означає, що концентрація нейтральних срібних центрів атомно-молекулярного ступеня дисперсності Ag^0 і Ag_2^0 зменшується від внутрішньої до зовнішньої поверхні оболонки $AgBr$, тобто нерівноважні електрони і дірки, генеровані в молекулах і J-агрегатах БрІ, потрапляють в оболонку $AgBr$ з внутрішньої її поверхні, на якій адсорбований БрІ. Дійсно, за нашими даними [57] J-агрегати аніонного БрІ взаємодіють з галогенідами срібла $AgHal$ так, що основний рівень J-агрегата БрІ збігається зі стелею ВЗ $AgBr$, а перший збуджений рівень БрІ відповідає рівню Ag_{in}^0, $n = 2$ в ЗЗ галогеніду срібла. Такий стан рівнів J-агрегата БрІ і Ag^0 дозволяє несуперечливо пояснити виникнення нейтральних срібних центрів атомно-молекулярного ступеня дисперсності Ag_{in}^0, $n = 2$ і появу вільних дірок у ВЗ галогеніду срібла при фотозбудженні аніонного БрІ [58].

На користь цього факту свідчить також те, що в спектрах люмінесценції емульсії типу B при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегатів БрІ, відсутня антистоксова люмінесценція оболонки $AgBr$. Відомо, що якби БрІ розташовувався на

зовнішній поверхні оболонки $AgBr$, то антистоксова люмінесценція оболонки $AgBr$ при збудженні J-агрегата БрІ мала б місце [57], що і спостерігається нами для емульсії типу *Д*.

Проникнення в оболонку $AgBr$ нерівноважних електронів і дірок, які генеруються в J-агрегатах БрІ в разі емульсії типу *Д*, на відміну від емульсії типу *В*, забезпечує спостережувану антистоксову люмінесценцію зовнішньої поверхні оболонки $AgBr$. На наш погляд, це однозначно свідчить про те, що J-агрегат БрІ при нарощуванні оболонки $AgBr$, в разі емульсії типу *Д*, витісняється на її зовнішню поверхню. На користь цього можна навести ще й той факт, що в емульсії типу *Д* при збудженні її світлом з області власного поглинання $AgBr$ (λ=430 *нм*) відсутня зелена люмінесценція парних йодних центрів $(I_a^- I_a^-)$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ ядра $AgBr(I)$, але є флуоресценція H -агрегатів БрІ, а при збудженні світлом з області поглинання J-агрегатів БрІ відсутня зелена антистоксова люмінесценція, як це має місце при безпосередньому контакті БрІ з ядром $AgBr(I)$ (емульсія типу *Е*), (Рис.1.15, *а*, криві 1 і 2, відповідно).

Вищенаведені результати досліджень дають підставу припустити, що якщо оболонка в своєму складі містить ту ж одновалентну іонну складову, що і ядро, як у випадку, коли ядро є галогенсрібною сполукою, то аніонний барвник витісняється на зовнішню поверхню оболонки. Якщо ж ядро містить двовалентну іонну складову, як у випадку, коли ядро не є галогенсрібною сполукою, то аніонний барвник залишається під

галогенсрібною оболонкою, тобто відбувається його зарощування. Більшою мірою це відноситься до J-агрегатів БрІ.

На підставі цього можна зробити висновок про те, що іонна складова ядра впливає на силу зв'язку J-агрегатів БрІ з поверхнею ядра, що в подальшому ході синтезу визначає можливість зарощування J-агрегатів барвника оболонкою $AgBr$.

Підтвердженням даного припущення можуть служити люмінесцентні дослідження на емульсіях типу *Ж* (Рис.1.16,*а*, *б*) і типу *А* (Рис.1.16, *в*, *г*), в яких БрІ, адсорбований на ядрах з різним катіонним складом, без подальшого зарощування оболонкою $AgBr$.

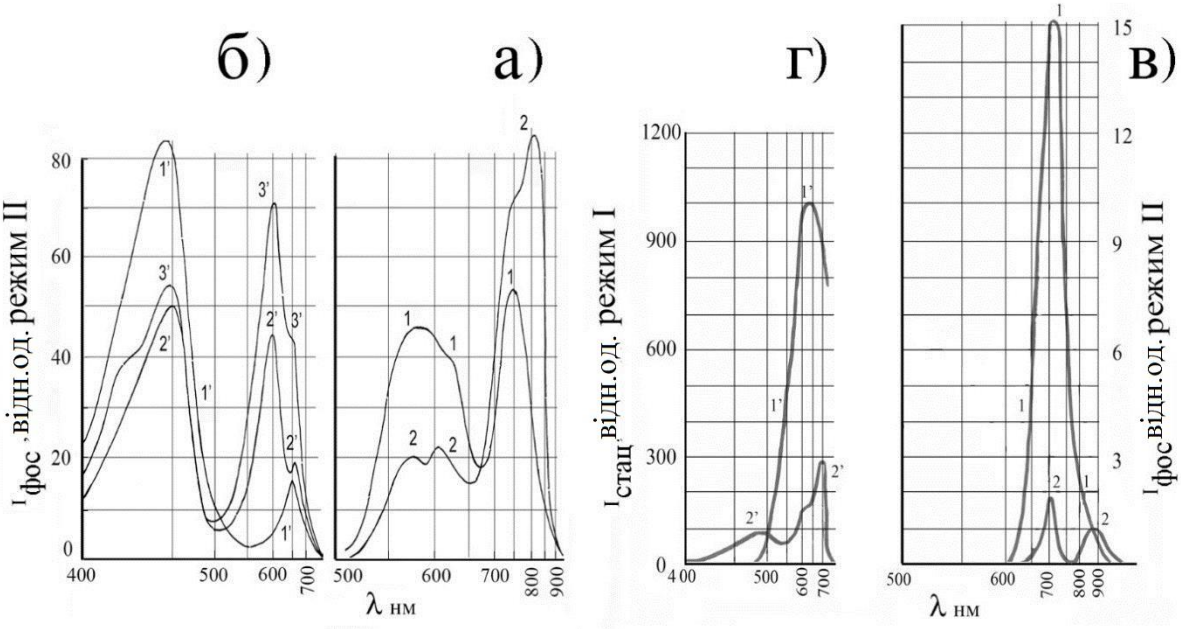

Рис.1.16. *а*) Спектри люмінесценції при Т = 77 К емульсії типу *Ж*, виміряні в фосфоресцентному режимі при збудженні світлом довжиною хвилі λ (*нм*): 1 – 430; 2 – 690.

б) Спектри збудження (Т = 77 К) люмінесценції емульсії типу *Ж* виміряні в фосфоресцентному режимі на довжинах хвиль максимального світіння λ_{max} (*нм*): 1' – 560; 2' – 750; 3' – 800.

в) Спектри люмінесценції (Т = 77 К) емульсії типу *А*, виміряні в стаціонарному (1) і фосфоресцентному (2) режимах, при збудженні світлом довжини хвилі λ (*нм*): 1 – 600; 2 – 690.

г) Спектри збудження люмінесценції (Т = 77 К), виміряні в стаціонарному (1') і фосфоресцентному (2') режимах емульсії типу *А* для довжин хвиль світіння λ (*нм*): 1' – 880; 2' – 720.

Для емульсії типу *Ж* в фосфоресцентному режимі реєстрації люмінесценції спостерігаються такі результати вимірювань:

- спектр збудження зеленої смуги люмінесценції парних йодних центрів $(I_a^- I_a^-)$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ ($\lambda_{max} \approx 560$ *нм*) (Рис.1.16, *б*, крива 1') характеризується двома максимумами на λ = 430–470 *нм*, і λ = 670–690 *нм*. Ці максимуми відповідають власному поглинанню ядра $AgBr(I)$ і *J*-агрегата БрІ, відповідно;
- в спектрі збудження аномально сповільненої флуоресценції J-агрегатів БрІ на λ = 750 *нм* (Рис.1.16, *б*, крива 2') і фосфоресценції молекулярного БрІ на λ = 800 *нм* (Рис.1.16, *б*, крива 3') спостерігаються три максимуми, відповідні поглинанню ядра $AgBr(I)$ з (λ_{max} = 430–470 *нм*), молекулярного БрІ з (λ_{max}=610–630 *нм*) і J-агрегата БрІ з (λ_{max} = 650–690 *нм*);
- при збудженні люмінесценції монохроматичним світлом як з області поглинання $AgBr(I)$ (λ = 430 *нм*,Рис.1.16, *а*, крива 1), так і з області поглинання J-агрегованого БрІ (λ=690 *нм*), в спектрі люмінесценції (Рис.1.16, *а*, крива 2) спостерігаються чотири смуги. За ці смуги світіння відповідальні: центри $(I_a^- I_a^-)$ і центри

$\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ з (λ_{max}≈560 *нм*), аномально уповільнена флуоресценція молекулярного БрІ з (λ_{max} = 630–650 *нм*), флуоресценція і аномально уповільнена флуоресценція *J*-агрегатів БрІ з (λ_{max} = 720–750 *нм*), а також фосфоресценція молекулярного БрІ з (λ_{max} ≈ 800 *нм*).

Слід зазначити, що в разі збудження люмінесценції емульсії типу *Ж* монохроматичним світлом з області поглинання *J*-агрегованого БрІ (λ=690 *нм*) в спектрі люмінесценції спостерігаються дві антистоксові смуги світіння: центрів $(I_a^- I_a^-)$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ з (λ_{max} ≈ 560 *нм*), і аномально уповільнена флуоресценція молекулярного БрІ з (λ_{max} = 630–650 *нм*). Це підтверджується і вимірами спектрів збудження цих смуг світіння, в спектрах яких спостерігаються максимуми збудження на λ=690 *нм* (Рис.1.16, *б*, криві 1' і 2', відповідно), за які відповідальне поглинання *J*-агрегованого БрІ. Якщо антистоксова люмінесценція центрів $(I_a^- I_a^-)$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ спостерігалася і раніше [57], то антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного БрІ при фотозбудженні *J*-агрегованого БрІ зареєстрована нами вперше і детально розглянута в роботі [58].

Отже, з отриманих результатів (Рис.1,16, *а*, *б*) випливає, що на ядрі $AgBr(I)$ адсорбуються як молекули, так і J-агрегати БрІ, які знаходяться в тісному оптичному контакті, при якому фотозбудження розподіляється між ними наступним чином. Фотозбудження, що генерується в ядрах $AgBr(I)$, передається молекулам і J-агрегатам БрІ, а фотозбудження, що генерується в *J*-

агрегатах БрІ, передається ядру $AgBr(I)$ і молекулам БрІ, забезпечуючи при цьому не тільки їх фосфоресценцію, а й аномально сповільнену флуоресценцію, про що свідчить наявність антистоксової люмінесценції. Фотозбудження ж, що генерується в молекулах БрІ, передається лише J-агрегатам БрІ, так як в спектрі збудження зеленого світіння парних йодних центрів ($I_a^- I_a^-$) і центрів $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{i,s}^+\}$ смуга поглинання молекулярного БрІ відсутня (Рис.1.16, *б*, крива 1').

Спектри збудження і люмінесценції емульсії типу *А*, в якій БрІ адсорбований на CaF_2, показали що, як і в випадку адсорбції БрІ на $AgBr(I)$ емульсії типу *Ж*, в спектрах збудження люмінесценції БрІ (Рис.1.16, *г*) і люмінесценції БрІ (Рис.1.16, *в*) присутні смуги, характерні для поглинання і люмінесценції молекулярного і J-агрегованого БрІ. Однак в спектрах збудження і люмінесценції при цьому спостерігаються і зміни. Так, якщо для молекулярного БрІ в разі емульсії типу *В* аномально уповільнена флуоресценція спостерігається з $\lambda_{max} = 630–650$ *нм* і фосфоресценція з $\lambda_{max} \approx 800$ *нм*, то для емульсії типу *А* аномально уповільнена флуоресценція молекулярного БрІ взагалі відсутня, а фосфоресценція спостерігається з $\lambda_{max} \approx 880$ *нм* (Рис.1.16, *в*, крива 2). Крім цього, в разі емульсії типу *А*, фотозбудження J-агрегатів БрІ передається молекулярному БрІ і призводить до його фосфоресценції, інтенсивність якої при цьому мінімальна, а аномально сповільненої флуоресценції не відбувається, оскільки антистоксова люмінесценція молекул БрІ при збудженні J-агрегатів БрІ відсутня (Рис.1.16, *в*, крива 2). Це говорить про те, що процеси

передачі фотозбудження від J-агрегованого БрІ молекулярному в разі емульсії типу *A* зведені до мінімуму.

Всі ці дані, на наш погляд, свідчать про неоднакову взаємодію аніонного БрІ з ядрами $AgBr(I)$ і CaF_2, яка викликана відмінністю в зарядах катіонів ядер, що й забезпечує відміну в експериментальних результатах для них, а також відповідальна за той факт, що при зарощуванні ядер $AgBr(I)$ і CaF_2 з адсорбованим на них аніонним барвником оболонкою $AgBr$ в разі ядра CaF_2, барвник залишається на ядрі і зарощується оболонкою, а в разі ядра $AgBr(I)$ витісняється на поверхню оболонки $AgBr$. Крім цього, як показують експериментальні результати [63], заряд катіонів ядра знижує ефективність передачі фотозбудження від J-агрегованого БрІ його молекулам, що, в кінцевому підсумку, призводить до розширення області спектральної чутливості гетерофазної мікросистеми в довгохвильову область.

ГЛАВА 2. ТЕРМО- І ФОТОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МОНОЛІТНИХ ХСН СКЛАДУ *As-S*.

Встановлено, що існують декількох вузьких інтервалах температур, у границях яких ефективність фотоіндукованих змін оптичних констант халькогенідних склоподібних напівпровідників максимальна. Найбільш досконало вивчені процеси, що протікають при низьких (T <77К) температурах, оскільки в цій області температур можливо здійснити комплексні дослідження оптичних, люмінесцентних властивостей і фотоіндукованого сигналу ЕПР [64–66]. В досліджуваних нами монолітних матеріалах системи *As-S* запис оптичної інформації найбільш ефективно здійснюються при

достатньо високих температурах близьких до температури розм'якшування матеріла [67–69]. При цих температурах фотолюмінесценція і фотоіндукований сигнал ЕПР у ХСН відсутні, тому автори більшості робіт обмежились дослідженням коефіцієнта поглинання та показника заломлювання матеріла під дією світла [70–75]. Такої інформації недостатньо для встановлення природи фотохімічних перетворень і тому особливу роль в цьому випадку відіграють дослідження зміни електричних та фотоелектричних властивостей ХСН в процесі фотохімічних перетворень [76–79].

Це зумовлено тим, що більшість авторів [80–84] пов'язують фотоіндуковані зміни оптичних параметрів за зміною густини або заселеності локалізованих станів у забороненій зоні. Рахується також, що такі стани визначають фотоелектричні властивості ХСН [84–88]. При цьому фотоелектричні методи є найбільш чутливими і інформативними у порівнянні з оптичними, які пов'язані з вимірюванням коефіцієнту поглинання та показника заломлювання.

Так оптичні методи не потребують спеціального обладнання та дозволяють реєструвати концентрацію активних центрів (не нижче $\sim 10^{14}$ $см^{-3}$), які приймають участь у перетвореннях, для фотопровідності ця концентрація становить $\sim 10^{12}$ $см^{-3}$ [89].

Тому достатньо важливу інформацію про ці процеси у першу чергу можливо отримати, якщо вивчати явища фотопровідності в умовах голографічного запису [77, 90].

Незважаючи на це, спостереження у цьому напрямку не носять систематичного характеру у зв'язку з тим, що їх інтерпретація пов'язана зі значними труднощами. При вимірюванні

на постійному струмі вони зумовлені контактними та довготривалими поляризаційними явищами, що призводить до незначних змін фотоелектричних властивостей досліджуваних сполук [91, 92]. Крім того, ХСН мають дуже високий опір (більш 10^{12} *Ом/см*), тому час релаксації вимірювальної ячейки досить великий (більш 0,1 *с*) і не дозволяє вимірювати швидкопротікаючі процеси. Труднощі ж інтерпретації експериментальних результатів при вимірюванні на змінному струмі стикаються, в основному, з відсутністю методики, що дозволяє провести розмежування між релаксацією комплексів, що мають дипольний момент, та релаксацією об'ємно-просторового заряду, а також між процесами що пов'язані з переносом носіїв струму по локалізованим та нелокалізованим станам [93–95]. Все це приводило до того, що одні й ті самі експериментальні дані у різних авторів пояснювались по різному. Нами така методика розроблена та викладена у роботах [96–99].

Таким чином, при з'ясуванні механізму високотемпературних фотохімічних перетворень виникають питання про взаємозв'язок фотоіндукованих змін оптичних і фотоелектричних властивостей ХСН, а також про можливість опису цих змін з однакових позицій. Розгляду цих питань і присвячується наступний розділ.

2.1. Механізм переносу носіїв заряду у ХСН складу *As-S*.

Наявність у ХСН більшої густини локалізованих станів [100-106] (Рис.2.1), розташованих як поблизу країв дозволених зон (так звані «хвости» густини станів, що виникають через відсутність далекого порядку [100, 107, 108]), так і в глибині забороненої зони (що виникають через порушення ближнього порядку, таких як обірвані чи незвичайні конфігурації зв'язку атому халькогену і т. ін., що знаходяться в різних зарядових станах D^0, D^+ і D^- [84, 109-111]), приводить до того, що в цих матеріалах можливо три механізми переносу носіїв заряду: провідність за делокалізованими станами (зонна провідність, що характерна для кристалічних напівпровідників), провідність по локалізованим станам поблизу країв дозволених зон і провідність по глибоким локалізованим станам. Другий і третій механізм провідності зумовлені переходом носіїв з одного локалізованого стана до другого за участю фононів, мають назву стрибкових механізмів провідності. Відносні вклади у повну провідність трьох типів переносу носіїв заряду будуть домінувати у різних температурних інтервалах.

Розглянемо температурні і частотні залежності у перерахованих вище механізмів провідності більш детально. Слід зауважити, що в *As-S* рухливість дірок значно вище рухливості електронів, тому ми будемо припускати, що струм, в основному, переноситься дірками [112], а рівень Фермі зрушено ближче до валентної зони. Тоді повна провідність *As-S* може бути описана наступним чином.

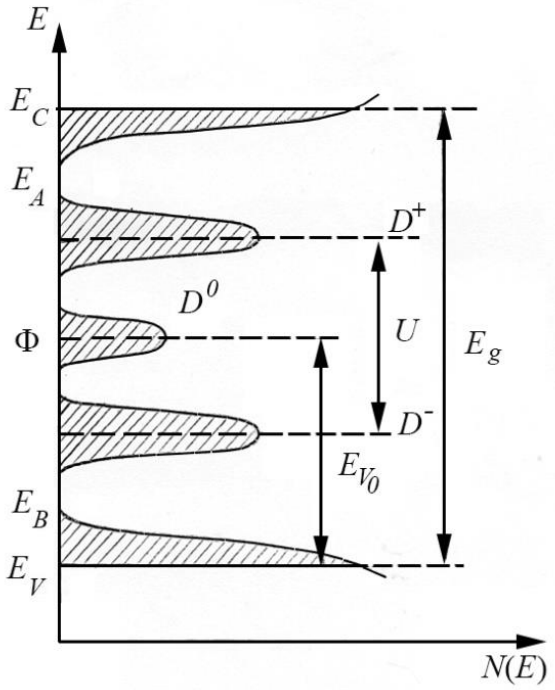

Рис.2.1. Енергетичні спектри ХСН. Локалізовані стани штриховані. Ф – рівень Фермі.

1. Провідність, зумовлена дірками, в нелокалізованих станах з енергіями E_V (Рис.2.1).

$$\sigma_V = \sigma_{0V} exp\left(-\frac{\Phi - E_V}{kT}\right). \qquad (2.1)$$

Для більшості матеріалів $\sigma_{0_V} \approx 10^2 - 10^3$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, а величина $\Phi - E_V$ лінійно залежить від температури [103];

$$\Phi - E_V = E(0) - \gamma T, \qquad \gamma = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eB}}{K}.$$

При цьому нахил прямої залежності $ln\sigma_V(1/T)$ дорівнює $E(0)/k$, а перетин з віссю ординат дає величину $(T/k + ln\sigma_{0_V})$.

Частотна залежність динамічної провідності у цьому випадку буде описуватися формулою Друде – Лоренца:

$$\sigma_V(\omega) = \frac{\sigma_{0V}}{1 + (\omega\tau_{e^+})^2}. \qquad (2.2)$$

Час релаксації вільних дірок τ_{e^+} складає біля $10^{-12} - 10^{-13}\ c$, тому аж до частот $\omega = 10^{10}$ Гц $\omega\tau_{e^+} \ll 1$ і, тому в цьому діапазоні відсутня частотна залежність провідності для дірок, що знаходяться у нелокалізованих станах.

2. Провідність, яка зумовлена дірками, збудженими у локалізованих станах у краях валентної зони, провідність, яка обумовлена дірками, збудженими у локалізовані стани біля краю валентної зони, і має стрибковий характер при енергіях поблизу $E_{\text{В}}$ (Рис.2.1).

$$\sigma_{\text{В}} = \sigma_{0_{\text{В}}} exp\left(-\frac{\Phi - E_{\text{В}} + \vartheta}{kT}\right). \qquad (2.3)$$

де ϑ енергія активації стрибка.

Відносно $\sigma_{0_{\text{В}}}$ можна припустити, що вона значно менша за σ_{0_V}. Це, зокрема, відбувається через те, що ефективна густина станів поблизу енергії $E_{\text{В}}$ меньша, що, зокрема, відбувається через те, що ефективна щільність станів поблизу енергії $E_{\text{В}}$ менша ніж поблизу E_V, а також через суттєве зменшення рухливості дірок при енергії E_V на поділі між локалізованними і нелокалізованними станами [103].

Якщо в цьому випадку розглянути динамічну провідність, слід врахувати, що якщо провідність здійснюються стимульованими фононними стрибками по локалізованим станам, то вона зростає з частотою ω. Остін і Мотт [113] вивели формулу такої провідності за станами $N(\Phi)$ поблизу енергії Фермі:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 kT[N(\Phi)]^2 \alpha^{-5} \omega^2 \left[ln\left(\frac{\nu_{\text{фон}}}{\omega}\right)\right]^4, \qquad (2.4)$$

де $\nu_{\text{фон}}$ – фононна частота (порядку 10^{12} – 10^{13} c^{-1}), α – описує спадання хвильової функції локалізованого стану з відстанню.

У випадку, якщо $\omega \ll \nu_{\text{фон}}, \sigma(\omega) = const\ \omega^{0,8}$.

У розглянутому нами випадку, коли при збудженні носії заряду переходять у локалізовані стани у хвості густини станів біля країв дозволених зон, природа механізму переносу також пов'язана з тепловою активацією носіїв, тому $\sigma \sim \omega^{0,8}$.

Різницю між стрибковою провідністю по локалізованим станам поблизу края валентної зони і стрибковою провідністю по станам поблизу енергії Фермі, можливо побачити при вивченні температурної залежності динамічної провідності $\sigma(\omega)$. Для утворення дірок у хвості валентної зони потрібна енергія активації $\Ф - E_{\text{В}}$. Тому з ростом температури кількість дірок зростає експоненціально, отже, у цьому випадку динамічна стрибкова провідність має таку ж температурну залежність, як і статистична (експоненціальний член зазвичай домінує).

При переносі за станами поблизу Ф кількисть носіїв залишається постійним, а $\sigma(\omega)$ змінюється лінійно з температурою (Формула 2.4).

3. Температурна залежність провідності по глибоким локалізованим станам суттєвим чином залежить від того, чи розташовані ці стани поблизу рівня Фермі або віддалені від нього значною енергетичною щілиною. В першому випадку температурна залежність провідності підлягає закону Мотта $\left(\sigma(T) \sim exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right)\right)$ [112]. У другому випадку провідність

носить активаційний характер, а енергія активації температурної залежності цієї провідності повинна являти собою суму енергетичної відстані від рівня Фермі до рівня дефектів $U/2$, по яким відбуваються перескоки (Рис.2.1), і енергія активації стрибка з одного центра на інший – ϑ. Відзначимо, що в наших експериментах закон Мотта не спостерігається і, отже, в досліджуваних нами матеріалах густина станів поряд з рівнем Фермі незначна.

Нами досліджувались температурні і частотні залежності темнової електропровідності у ХСН системи *As-S* з різним вмістом сірки (від $As_{15}S_{85}$ до As_2S_3). На кривій температурної залежності статичної провідності для всіх досліджуваних зразків спостерігався злом (Рис.2.2), положення якого зміщувалось у бік більш низьких температур з підвищенням відсоткового вмісту сірки у зразках.

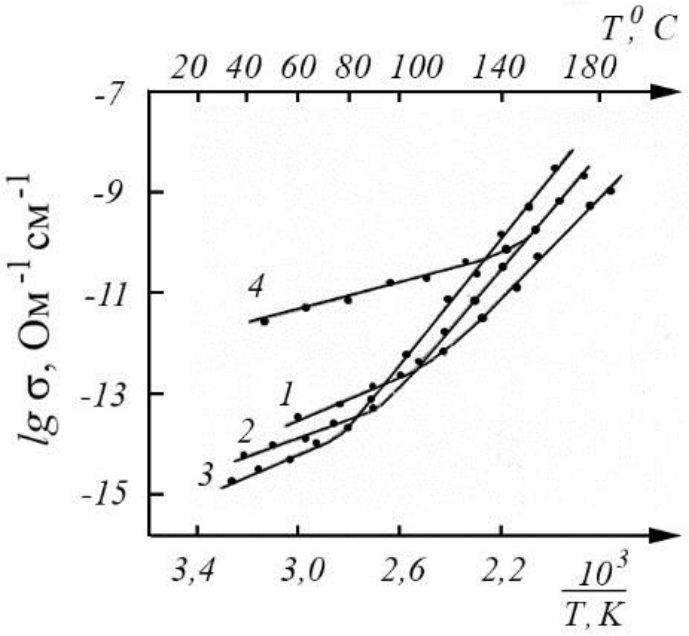

Рис.2.2. Температурна залежність статичної (1 – 3) і динамічної провідностей при $\omega = 500$ Гц (4) для зразків з різним вмістом сірки: 1 – As_2S_3; 2 – $As_{25}S_{75}$, 3 – $As_{20}S_{80}$, 4 – $As_{25}S_{75}$.

Вище і нижче точки злому ця залежність задовольняє співвідношенню:

$$\sigma = Cexp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{2.5}$$

де величина C і енергія активації E для низькотемпературної (C_1, E_1) і високотемпературної (C_2, E_2) областей представлені в Таблиці 5.

Таблиця 5.

Матеріал	C_1, $Ом^{-1}\,см^{-1}$	E_1, eB	C_2, $Ом^{-1}\,см^{-1}$	E_2, eB	σ_0, $Ом^{-1}\,см^{-1}$
As_2S_3	$8\ 10^{-7}$	0,45	10^2	1,05	0,1 – 1,0
$As_{25}S_{75}$	$4\ 10^{-7}$	0,45	10^3	1,1	10
$As_{20}S_{80}$	$1{,}0\ 10^{-7}$	0,45	10^5	1,25	$10^2 – 10^3$

Як видно з таблиці, в низькотемпературній області енергія активації провідності не залежить від співвідношення компонент, а величина C_1 з підвищенням складу сірки незначно зменшується. У високотемпературній області з підвищенням складу сірки енергія активації провідності E_2 зростає, а при переході від As_2S_3 до $As_{20}S_{80}$ це зростання складає приблизно 0,2 eB. Спостерігаємий при такій зміні складу зсув краю власного поглинання показує, що ширина забороненої зони також збільшується та розширення становить приблизно 0,2 eB. Спостерігаємий при такій зміні складу зсув краю власного поглинання показує, що ширина забороненої зони також зростає та розширення становить приблизно 0,27 eB. Отже, рівноважна концентрація носіїв, зумовлена провідністю в

області температур вище точки злому, забезпечується термодинамічною рівновагою валентної зони і зоною провідності і визначається рівнем Фермі, який розташовано поблизу середини забороненої зони енергій.

Одночасно зі зростанням енергії активації провідності з підвищенням складу сірки спостерігається і підвищення передекспоненціального множника C_2, який містить температурний коефіцієнт зміни оптичної ширини забороненої зони γ і визначається формулою $C_2 = \sigma_0 exp\left(\frac{\gamma}{K}\right)$. Проведені нами оптичні вимірювання показують, що у з'єднаннях *As-S* надлишок сірки у порівнянні зі стехіометричним складом не приводить до зміни коефіцієнту γ, що узгоджується з [114]. Для наших зразків значення γ приблизно складає $4 \cdot 10^{-4}$ *eB/K*, незалежно від складу. Таким чином, підвищення C_2 зумовлено зміною провідності σ_0, значення якої приведено у Таблиці 5.

На залежності динамічної провідності $\sigma(\omega)$ від температури для цих матеріалів також спостерігається злам (Рис.2.2, крива 4), положення якого залежить не тільки від відсоткового складу сірки у зразках, а і від частоти вимірювальної напруги ω. З підвищенням ω положення зламу зміщується у бік високої температури до температури розм'якшення матеріалу.

У низькотемпературній області динамічна провідність значно вища і виявляє експоненціальну залежність від температури, з енергією активації $E_V(\omega) \approx 0{,}35$ еВ (незалежно від складу і частоти ω напруги вимірювання) меншою, ніж для статичної (Таблиця 5),

частотна залежність динамічної провідності у цій області температур має вигляд $\sigma \sim \omega^{0,8}$ (Рис.2.3).

При температурах вище зламу, динамічна провідність (для зразків з надлишком вмісту сірки) не змінюється при зміні частоти вимірювальної напруги ω і виявляє таку ж залежність від температури, що і статична (Рис.2.2, крива 4).

Описана вище зміна енергії активації з температурою (наявність зламу на залежності $g\sigma\left(1/T\right)$), взагалі говорячи, може бути викликана або різкою зміною положення рівня Фермі, або зміною механізма провідності [91].

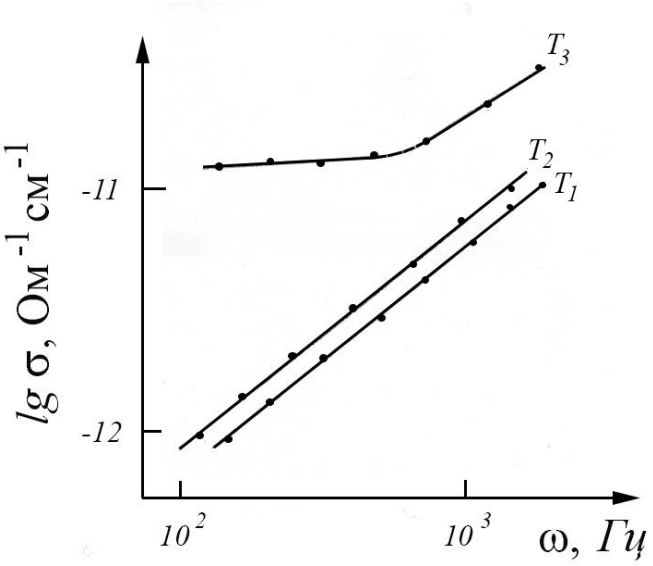

Рис.2.3. Частотна залежність провідності As_2S_3,
T_1 = 55° С; T_2 = 90° С; T_3 = 140° С.

Останнє має місце, наприклад, у випадку, якщо при низьких температурах провідність стрибкова, а при високих – зонна [93, 115]. В свою чергу, положення рівня Фермі може змінитись, наприклад, за наступними причинами.

1. При низьких температурах провідність «дефектна» (вільні носії заряду народжуються за рахунок переходів «дефектний» рівень – зона), а при високих – власна (вільні носії народжуються за рахунок міжзонних переходів).

2. При низьких температурах провідність «дефектна», а при високих – так звана «власна – дефектна» [116], коли підвищення енергії активації провідності викликано утворенням компенсуючих власних дефектів подібно тому, як це має місце у галоїдно-лужних кристалах [117].

Зазначимо, що в цих випадках, коли зміна енергії активації провідності викликана зміною положення рівня Фермі, рухливість носіїв, а отже і передекспоненціальний множник у формулі (2.5) не може суттєво змінитись. Для ЛГК ці зміни не перевищували величини 10^5 [118].

Як можна побачити з Таблиці 5, значення передекспоненціальних множників в області низьких і високих температур різняться приблизно на десять порядків. Така величезна відмінність на наш погляд свідчить, що механізм провідності у областях низьких і високих температур суттєво різні, і тому, не може бути пояснений переходом від «дефектної» провідності до власної.

Слід зазначити, що зміна енергії активації не може також бути викликана створенням власних дефектів, по-перше, тому що і в цьому випадку σ_0 не повинна суттєво змінюватися, а, по-друге, тому що температура зламу (для As_2S_3, наприклад, ця температура складає приблизно 100°C) не достатня для такого процесу (див.

Розділ 2.2). Крім того, загартування зразків від температури вище температури розм'якшення, при якій відбувається активне утворення дефектів, не змінювало характер температурної залежності темнової провідності, у той час як, наприклад, у ЛГК, у яких спостерігається «власна-дефектна провідність» за рахунок термічної генерації катіонних вакансій, картина якісно інша [118, 119].

Отже, значна зміна енергії активації провідності і передекспоненціального множника пов'язана на наш погляд з тою обставиною, що при низьких температурах має місце стрибкова провідність по рівням глибоких центрів, а при високих температурах провідність здійснюється за рахунок переносу носіїв по станам, розташованим поблизу порогу рухливості E_V (Рис.2.1). (Енергії активації провідностей, що зумовлені переносом носіїв у делокалізовані стани і у локалізовані стани, розташовані поблизу краю валентної зони, суттєво не різняться). Це допущення підтверджується також і тим, що температура зламу залежить від частоти прикладеної напруги ω, а саме, з підвищенням ω температура зламу підвищується. Справді, згідно сучасним теоретичним уявленням [82, 112, 113], стрибкова провідність зростає за частотою по закону $\omega^{0,8}$ (Формула 2.4), у той час як зонна провідність, залежна від частоти по закону Друде-Лоренца, в області вимірюваних частот від частоти не залежить.

Слід зауважити, що відмінність у σ_0 (Таблиця 5) в залежності від відсоткового вмісту сірки, мабуть пов'язана з тим, що у складах близьких до стехіометричних, суттєву роль відіграє перенос дірок

по локалізованим станам поблизу краю валентної зони. У той час як у зразках зі значним надлишком сірки, у яких σ_0 складає приблизно 10^2–10^3 $Ом^{-1}см^{-1}$, перенос носіїв заряду здійснюється по делокалізованим станам.

З приведених результатів видно, що енергія активації провідності у високотемпературній області практично співпадає з відстанню від рівня Фермі до порогу рухливості у валентній зоні, збільшуючись зі зростанням вмісту сірки за рахунок збільшення ширини забороненої зони.

Енергія активації динамічної і статичної провідностей у низькотемпературній області близькі одна до одної (0,35-0,45 eB) та співпадають з відстанню від рівня Фермі до рівня дефектів. (Як вказувалось вище, ця енергія активації являє собою суму двох величин – енергетичної відстані від рівня Фермі до рівня дефектів, по яким відбуваються перескоки носіїв заряду, і енергія активації стрибка з одного центра на другий. Однак, за літературними даними [120], енергія активації стрибка електрона з одного дефекта на другий невелика і становить біля 0,1 eB. Тому, в наших умовах, енергія активації провідності визначається в основному першим доданком.)

Цими дефектами, на нашу думку, є D центри, модель яких була запропонована Стрітом і Моттом [85].

Згідно з цією моделлю, рівень Фермі розташовано посередині між рівнями D^+ і D центрів, які, в основному, і є у склі в рівноважному стані. Той факт, що положення рівня Фермі визначається різнойменними дефектами, підтверджується тим, що в

області температур $T > T_g$, у якій, як буде видно з подальшого, відбувається суттеве збільшення концентрації власних дефектів, енергія темнової провідності не змінюється. Цей результат узгоджується з пропозицією Мотта і Стріта [85, 109, 121] про те, що реакція

$$2D^0 \rightarrow D^+ + D^- \tag{2.6}$$

проходить з виділенням енергії U, а рівноважна концентрація D^0 центрів $N_0(T)$ залежить від температури по закону

$$N_0(T) = Nexp\left(-\frac{U}{2kT}\right), \tag{2.7}$$

де U – ефективна кореляційна енергія.

Низькотемпературна провідність, на наш погляд, зумовлена переходами електронів з D^0 центра до D^+ центра або з D^- центра до D^0 центра. В обох випадках активація такої стрибкової провідності повинна складати $\frac{U}{2} + \vartheta$, що в відповідності з нашими даними дає величину $U \approx 0{,}7\ eB$ незалежно від відсоткового скалду сірки у зразках. Виділення енергії U у результаті реакції (2.6) відбувається за рахунок перебудови хімічних зв'язків. Тому незалежність циєї енергії від складу сірки у зразках вказує на те, що і в різних складах природа дефектів одна і таж сама і ці дефекти (D-центри) являють собою атоми сірки з незвичайними конфігураціями зв'язку [122].

Мікроскопічна структура таких дефектів була запропонована у роботі Кастнера, Адлера і Фріцше [123] і відображена на Рис.2.4.

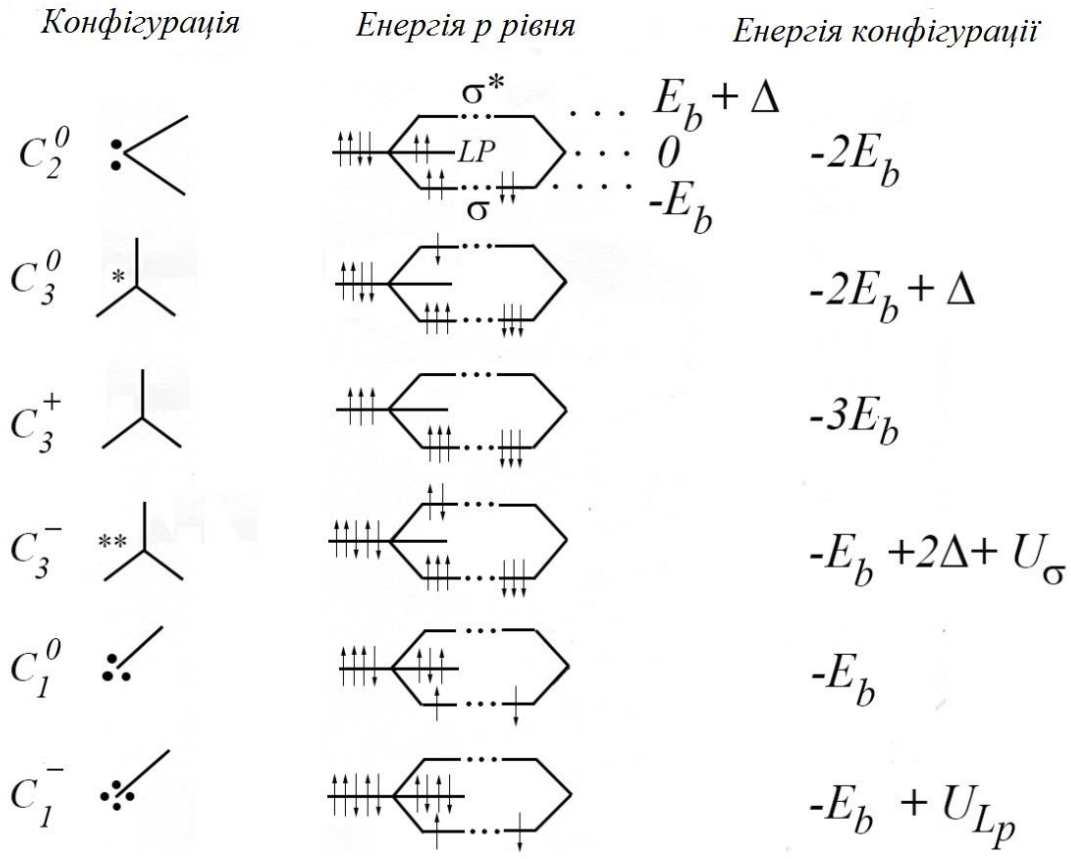

Рис.2.4. Структура і енергія різних конфігурацій дефектів у матеріалі з координацією із двома сусідами. Стрілками показано спін електрона.

Тут стани дефектів позначаються символами $C_1^0, C_3^0, C_3^+, C_1^-$, де C – атом халькогена, нижній індекс вказує координацію центрів (кількисть хімічних зв'язків), а верхній – зарядовий стан. Прямі лінії – зв'язок (σ-стан) і антизв'язувальний стан (σ^*). Крапки – електрони неподілених пар, які не приймають участь в утворенні зав'язків.

C_2^0– нормальна конфігурація звязаного атому халькогена. В цій конфігурації антизв'язувальні стани σ^* пусті, а енергія звязуючих електронів по відношенню до рівня неподілених пар

дорівнює – $2E_B$, де E_B – енергія зв’язку, яка відраховується від рівня енергії неподілених пар.

Антизв’язувальні стани зміщені вгору від рівня неподілених пар сильніше, ніж зв’язувальні стани донизу на величину Δ. Тому слідуюча конфігурація (C_3^0 – нейтральний атом, пов'язаний з трома іншими у яких на антизв’язувальній орбіталі вміщено один зайвий електрон) має енергію $2E_B + \Delta$, таким чином енергія створення C_3^0 з C_2^0 складає Δ, а так як енергія створення C_1^0 з C_2^0 скаладає E_B ($E_B \gg \Delta$), то зрозуміло, що основним нейтральним дефектом є C_3^0, а стан C_1^0 (обірваний зв’язок за Моттом та ін. [85]) енергетично невигідний.

З негативно заряджених дефектів C_3^- і C_1^- найменшу енергію має конфігурація C_1^-, що представляє собою обірваний зв'язок з чотирма електронами у стані неподілених пар, її енергія дорівнює – $E_B + U_{LP}$, де U_{LP} – кореляційна енергія взаємодії неподілених пар на одному вузлу. Передбачається, що $2\Delta > U_{LP}$.

Конфігурація C_3^+ з енергією – $3E_B$ є единим позитивно зарядженим дефектом і має енергію, мінімальну у порівнянні з іншими дефектами.

Таким чином, як випливає з вищенаведеного, основними конфігураціями дефектів у рівноважному стані є C_3^0, C_3^+ і C_1^-, а реакція (2.6) у позначеннях Кастнера має вигляд

$$2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-. \qquad (2.8)$$

Ґрунтуючись на моделі Кастнера та ін. [313], можна запропонувати два механізми стрибкової провідності, що характеризуються наступними реакціями:

$$C_{3A}^{+} + C_{3B}^{0} \rightarrow C_{3A}^{0} + C_{3B}^{+}, \quad (2.9)$$

$$C_{1A}^{-} + C_{3B}^{0} \rightarrow C_{3A}^{0} + C_{3B}^{-}. \quad (2.10)$$

Ми рахуємо, що в нашому випадку стрибкова провідність обумовлена елементарним актом (2.9), так як елементарний акт (2.10) потребує більш значної енергії активації, тому що він повинен супроводжуватися перебудовою двох хімічних зв'язків на вузлі A, у той час, коли процес (2.9) не супроводжується зміною координації (числа хімічних зв'язків) дефектів.

Справді, якщо елементарний акт перескоку електрону з дефекту на дефект потребує малої енергії активації, то різниця енергій активації провідності у високо- і низькотемпературній областях (для As_2S_3 ця різниця становить 0,6 eB) повинна практично збігатися з енергетичною відстанню від акцепторного рівня D^0 центра до порога рухливості у валентній зоні E_{V_0}, що підтверджується нашими результатами фотоелектричних вимірів (див. Розділ 2.2).

Слід зауважити, що наші результати показують, що так званий біполярний механізм провідності запропонований Еліоттом [124] ($C_A^- + C_B^+ \rightarrow C_A^+ + C_B^-$), у досліджуваній області частот не відіграє суттєвої ролі. Дійсно, при такому механізмі, зумовленому переходом двох електронів з D^- центру на D^+ центр під дією світла відповідної довжини хвилі, коли зростає концентрація D^0 центрів, а концентрація D^+ і D^- центрів спадає, то мало би місце зменшення стрибкової провідності, тобто ефект негативної фотопровідності. Однак, в наших умовах такого ефекту не спостерігалось.

Отже, низкотеператрурна провідність зумовлена перескоками носіїв за рахунок реакції (2.9), а в області високих температур (T ≥ 100°C) провідність пов'язана з викидом носіїв з рівноважних D^0 центрів за рахунок реакції:

$$C_3^0 \rightarrow C_3^- + e^+. \qquad (2.11)$$

У стані термодинамічної рівноваги повинні виконуватися вимоги детального балансу між термодинамічним викидом дірок з D^0 центрів у валентну зону і їх захопленням на D^- центрах, чому відповідає кінетичне рівняння:

$$W_0 N_0 = p\gamma_p^- N_-. \qquad (2.12)$$

Тут $W_0 = N_V \gamma_p^- exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ – частота термічного викиду дірок з D^0 центрів у валентну зону, N_V – густина станів на краю рухливості у валентній зоні, γ_p^- – коєфіцієнт захоплення дірки на D центр.

Враховуючи температурну залежність для $N_0(T)$ (2.7) і той факт, що у відсутності термічного утворення дефектів N_- не залежить від температури ($N_- \gg N_0$), з рівняння (2.12) визначимо температурну залежність $p(T)$:

$$p(T) \sim exp\left(-\frac{U + 2E_{V_0}}{2kT}\right) \qquad (2.13)$$

і, отже, відстань до рівня Фермі складає

$$\Phi - E_V = \frac{U + 2E_{V_0}}{2} \qquad (2.14)$$

Ця величина дещо менша половини забороненої зони, внаслідок чого досліджені нами матеріали і мають провідність p-типу.

Цими результатами у дослідженнях електричних властивостей ХСН складу *As-S* ми і обмежимося і раніше ніж перейти до вивчення фотоелектричних властивостей цих з'єднань підведемо деякі підсумки.

Проведені нами дослідження температурної залежності електропровідності дозволяють встановити у системах *As-S* наявність кількох носіїв заряду. При низьких температурах спостерігається стрибкова провідність, зумовлена тунельними переходами носіїв з одного дефекту до другого, а при високих – «зонна» провідність по нелокалізованим або локалізованим станам поблизу порога рухливості (Рис.2.2). Енергія активації стрибкової провідності $\sigma_{hop} = C_1 exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$ дещо меньша енергії активації зонної провідності $\sigma_V = C_2 exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$. Тому, хоча стрибкова рухливість μ_{hop} набагато меньша за зонну ($\frac{C_1}{C_2} \approx 10^{-10}$), за рахунок різниці енергії активації ($E_2 - E_1 \approx 0{,}6 - 0{,}8\, eB$) при низьких температурах стрибкова провідність перевищує зонну.

Енергія активації стрибкової провідності, на наш погляд, приблизно дорівнює відстані від рівня Фермі до рівня дефектів, по яким відбуваються перескоки носіїв (з точністю до енергії стрибка). Якщо інтерпретувати отримані результати у рамках моделі D центра, то $E_1 = \frac{U}{2} - \vartheta$, де U – енергетична відстань між рівнями D^+ і D^- центрів (Рис.2.1), тобто ефективна двоелектронна кореляційна енергія, а ϑ – енергія перескоку. Оскільки енергія активації зонної провідності $E_2 = \Phi - E_V$ (E_V – порог рухливості валентної зони)

становить 1,0-1,2 eB, тоді глибина акцепторного рівня D центра $E_{V_0} = E_2 - E_1$ і становить 0,6 eB для As_2S_3 і 0,8 eB для $As_{20}S_{80}$ [78].

Коректність такої інтерпретації експериментальних даних підтверджується тим, що глибина рівня, отримана з досліджень температурної залежності стаціонарної фотопровідності (див. Розділ 2.2.2), також складає 0,6-0,8 eB в залежності від складу. Відмітимо, що незалежність величини кореляційної енергії U від складу показує, що у разних складах природа дефектів одна і та ж.

Привертає до себе увагу той факт, що у міру збільшення вмісту сірки у зразках нестехіометрічного складу системи *As-S* передекспоненціальний множник C_2 суттево зростає (див. Табл. 5). Це означає, що у таких зразках при «зонному» механізмі переносу ефективність рухливості зростає з мірою підвищення вмісту сірки. Таке підвищення ефективності рухливості, на наш погляд, можна пояснити зміною ближнього порядку. Справді, у ХСН стеля валентної зони утворена за рахунок перекриття p-орбіталей неподілених пар атомів халькогену [121, 125]. Тому зонне перенесення дірок здійснюється шляхом їх тунелювання з однієї неподіленої пари на другу. При зміні складу зразків у бік зростання вмісту сірки доля зав'язків *As-S* зменшується, а зв'язків *S-S* зростає. Це приводить до того, що відстань між неподіленими парами халькогенів зменшується, а ймовірність тунелювання дірки з однієї неподіленої пари на другу зростає, що і приводить до збільшення ефективної рухливості.

Збільшення ефективної рухливості дірок за мірою підвищення вмісту сірки, на нашу думку, дозволяє пояснити зменшення

роздільної здатності матеріалів системи *As-S* при запису голограми у випадку такого відхилення від стехіометрії [126]. Дійсно, як буде показано у Розділі 3, запис голограм у системі *As-S* ініціюється вільними носіями [78] і тому роздільна здатність таких середовищ обернено пропорційна довжині дифузійного зміщення дірок у зоні $L = \sqrt{Д\tau_{e^+}}$, де Д – коефіцієнт дифузії, який повязан співвідношенням Ейнштейна $Д = \frac{kT}{e}\mu$ – з ефективною рухливістю μ, τ_{e^+} – час життя дірок у валентній зоні. (Запис голограм з періодом решітки, меньшим L, неможливий, так як у цьому випадку концентрація носіїв у освітлених і неосвітлених областях буде практично однакова, що еквівалентно засвіченню однорідним пучком).

Як можна побачити з Таблиці 5, з мірою збільшення вмісту сірки ефективна рухливість дірок зростає приблизно на три порядки при переході від As_2S_3 до $As_{20}S_{80}$, а роздільна здатність при такому порушенні стехіометрії падає приблизно на порядок [126], що узгоджується з запропонованим поясненням.

2.2. Фотоелектричні дослідження термостимульованих перетворень в ХСП складу *As-S*.

У цьому розділі наводяться результати дослідження температурних і люкс-амперних характеристик стаціонарної фотопровідності, а також процеси релаксації фотоструму після вмикання і вимикання збуджуючого світла. Означувалась залежність миттєвого часу релаксації фотоструму $\tau = \frac{\Delta\sigma}{\frac{d\sigma}{dt}}$ від

температури, інтенсивності збуджуючого світла і повного часу релаксації t.

Вимірювання фотопровідності проводилися нами на змінному струмі в області частот 100-200000 *Гц* з метою виключення впливу приелектродних явищ, в значній мірі визначаючих фотопровідність на постійному струмі і затруднюючих інтерпретацію результатів у більшості авторів [102, 127-129]. Досліджувались зразки сульфіду миш'яку, що являють собою плоскопаралельні пластинки товщиною 0,4-0,6 мм. Освітлення відбувалось за допомогою He-Ne лазера ($\lambda = 632{,}8$ нм) в напрямку, перпендикулярному напрямку електричного поля; розміри зразка в цьому напрямку дорівнювали біля 10 *мм*. Інтенсивність збуджуючого світла не перевищувала 0,06 $Вт/см^2$, що, як показано у Розділі 2.3, недостатньо для активного протікання фотоструктурних перетворень. Таке обмеження інтенсивності збуджуючого світла дозволяє досліджувати специфіку генераційно-рекомбінаційних процесів и вплив термічного викиду носіїв заряду з пасток у системі *As-S* [86].

2.2.1. Механізм генерації нерівноважних носіїв у ХСН складу As_2S_3.

З метою виявлення механізмів генерації нерівноважних носіїв при освітленні зразків He-Ne лазером нами досліджувались спектральна і температурна залежність поглинання зразків системи *As-S* з різним вмістом сірки, а також частотна залежність динамічної фотопровідності (залежність від частоти доданого електричного поля). Криві спектральної залежності поглинання представлені на Рис.2.5, Рис.2.6.

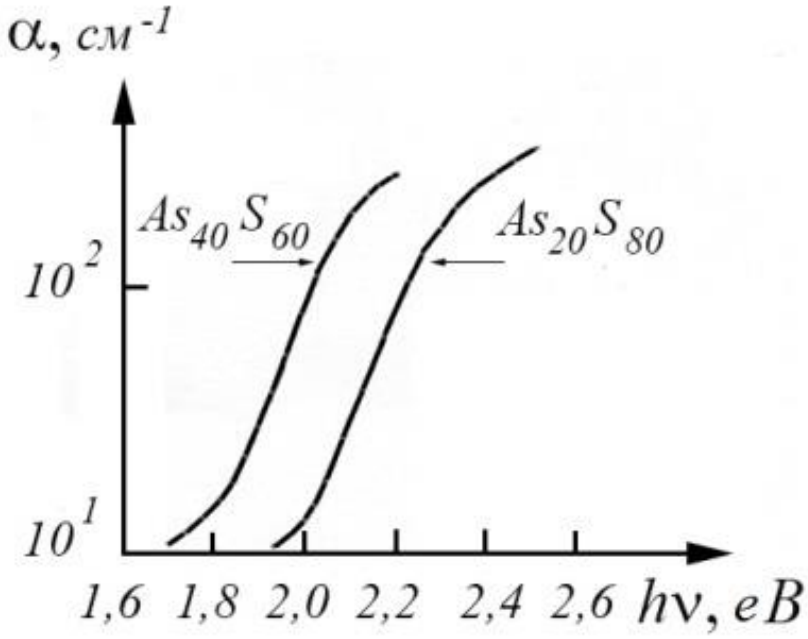

Рис.2.5. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ для зразків системи *As-S* з різним вмістом сірки.

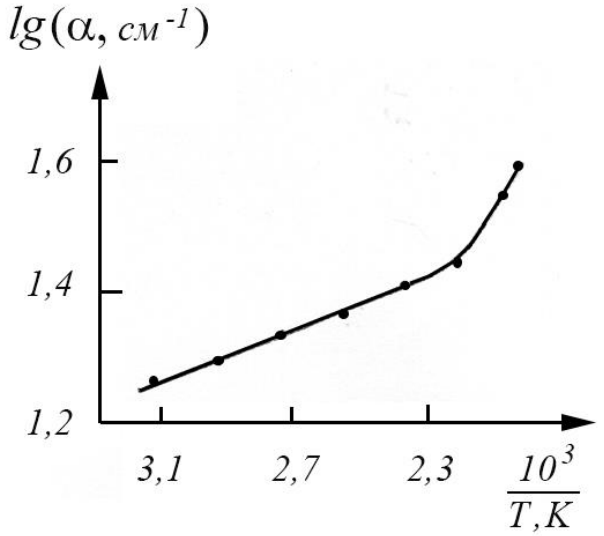

Рис.2.6. Температурна залежність коефіцієнта поглинання на довжіні хвилі випромінювання He-Ne лазера ($\lambda =$ 632,8 нм). Енергія лінійної ділянки складає ≈ 0,03 *eB*.

З рисунків видно, що довжина хвилі збуджуючого світла He-Ne лазера ($h\nu = 1{,}96\ eB$) відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha \approx 10\ \text{см}^{-1}$ для As_2S_3, який зменшується зі збільшенням вмісту

сірки до $1\,см^{-1}$ у $As_{20}S_{80}$. Такі малі коефіцієнти поглинання свідчать про те, що під дією світла $hv = 1{,}96\,eB$ відбуваються переходи, внаслідок яких носій вивільняється з глибокого центру (сідає на глибокий центр). Відмітимо, що за літературними даними при генерації носіїв у нелокалізованих станах, оптичне поглинання α складає не менш $10^3\,см^{-1}$ [110, 130].

У склоподібних напівпровідниках можливі оптичні переходи з глибоких центрів як у локалізовані, так і у делокалізовані стани, розташовані поблизу порогу рухливості. Якщо внаслідок елементарного акту збудження фотоносій переходить до локалізованного стану, то можливий стрибковий механізм переносу, який повинен виявлятися у частотній залежності стаціонарної фотопровідності.

Наші вимірювання показали, що у інтервалі частот від 100 до 200000 *Гц* стаціонарна фотопровідність для As_2S_3 практично не залежала від частоти. Отже, під дією світла $hv = 1{,}96\,eB$ народжуються носії у делокалізованих станах. Цей результат також показує, що генерація нерівноважних носіїв відбувається внаслідок переходів «рівень-зона», а не за рахунок переходів між локалізованими станами поблизу порога рухливості. Таким чином, в умовах нашого експерименту генерація вільних носіїв відбувається в результаті наступних реакцій, які схематично зображені на Рис.2.7.

$$C_1^- + hv \rightarrow C_1^0 + e^-, \tag{2.15}$$

$$C_3^+ + hv \rightarrow C_3^0 + e^+. \tag{2.16}$$

Тут e^- і e^+ – електрон і дірка у делокалізованих станах, hv – квант світла.

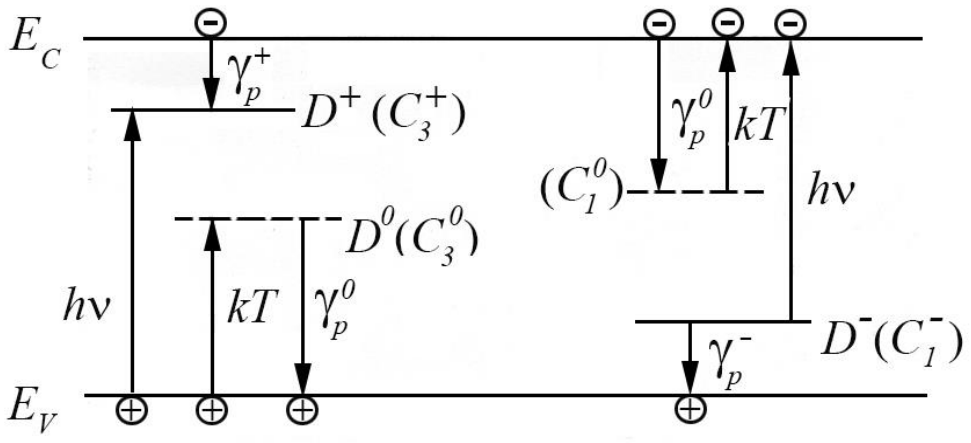

Рис.2.7. Енергетичні рівні у забороненій зоні ХСН і схема оптичних (hv), термічних (kT) і рекомбінаційних (γ_{p}) переходів. Напрямок стрілок вказує переміщення електронів.

Відмітимо, що генерація вільних носіїв у делокалізованих станах може відбуватись і внаслідок переходу з нейтрального D^0-центра:

$$C_3^0 + hv \rightarrow C_3^+ + e^-, \qquad (2.17)$$

$$C_3^0 + hv \rightarrow C_1^- + e^+. \qquad (2.18)$$

Однак ми встановили, що переходи за участю нейтрального центру не відіграють суттєвої ролі.

Дійсно, як відмічалось у попередньому Розділі 2.1, рівноважна концентрація D^0 центрів $N_0(T)$ сильно залежить (експоненціально з енергією активації ~ 0,4 eB) від температури. Наші дослідження температурної залежності коефіцієнта поглинання (Рис.2.6) показали, що в області температур $T < T_g$ при зростанні температури коефіцієнт поглинання α на довжині хвилі He-Ne лазера зростає з енергією активації всього 0,03 eB. Тому в умовах

нашого експерименту основну роль відіграють оптичні переходи (2.15) і (2.16) носіїв з заряджених центрів, концентрація яких практично не залежить від температури.

2.2.2. Температурні і люкс-амперні характеристики стаціонарної фотопровідності і кінетики фотоструму у As_2S_3.

На Рис.2.8 представлені люкс-амперні характеристики (ЛАХ) стаціонарної фотопровідності трисульфіду миш'яку. З рисунка видно, що при низьких температурах показник ЛАХ поблизу 1 (0,9 при 55° С), а зі збільшенням температури нахил ЛАХ зменшується до 0,5.

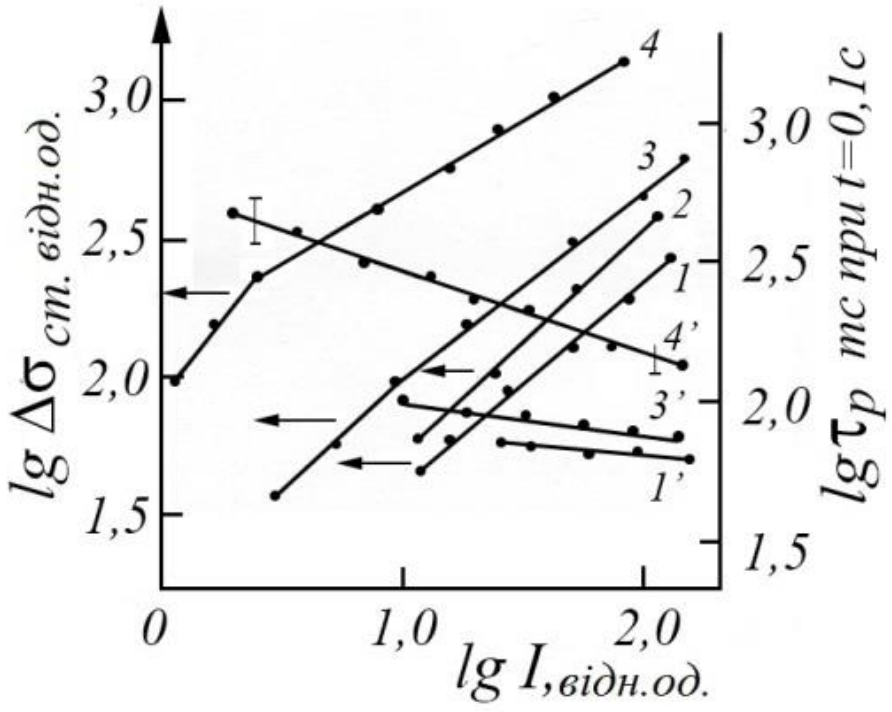

Рис.2.8. Люкс-амперні характеристики (1-4) в залежності τ_p (1'-4'), визначається за формулою (2.19), для моменту часу $t =$ 0,1 с від інтенсивності світла He-Ne лазера для As_2S_3 при різних температурах (ω = 290 Гц).

1, 1' – 55° С; 2 – 70°С; 3, 3' – 105° С; 4, 4' – 165° С.

Найбільш сильно зменшення нахилу ЛАХ відбувається при температурах вище 100° С. За малою інтенсивністю світла (не більш 0,02 $Вт/см^2$) ЛАХ має більш складний характер. Крім ділянок з нахилом близьким до 1 або 0,5, при температурах вище 180°С, з'являється участок ЛАХ з нахилом, що перевищує 0,5–0,6. Таке зростання нахилу ЛАХ відбувається, починаючи з температури, при якій темнова провідність і фотопровідність стають приблизно рівними. При подальшому зростанні температури, коли темнова провідність перевищує фотопровідність (тобто при температурах, коли фотовідповідь стає слабкою), нахил ЛАХ, продовжує зростати наближуючись до одиниці.

На Рис.2.9 представлені температурні залежності стаціонарної фотопровідності, виміряні в As_2S_3 на змінному струмі при різних інтенсивностях збуджуючого світла. З рисунка випливає, що при низьких температурах (інтенсивності світла достатньо великі I_5, I_6, I_7) фотострум практично не залежить від температури. Порівняння з Рис.2.8 показує, що в цій області нахил ЛАХ близький до одиниці. При підвищенні температури має місце температурна активація фотопровідності. При достатньо великих інтенсивностях (I_5, I_6, I_7) енергія активації фотоструму складає приблизно 0,3–0,4 eB. Розкид значень енергії активації в досліджуваних зразках не перевищує 0,1 eB. (Відмітимо, однак, що зі зростанням складу сірки у зразках енергія активації фотопровідності зростає: для стехіометричного складу As_2S_3 найбільш типовим є значення 0,3 eB, а для зразків зі значним вмістом сірки $As_{20}S_{80}$ – 0,4 eB). Із Рис.2.9 видно, що для малих

інтенсивностей (I_1, I_2, I_3, I_4) при $T > 100°C$ енергія активації стаціонарної фотопровідності у As_2S_3 складає приблизно 0,6 eB.

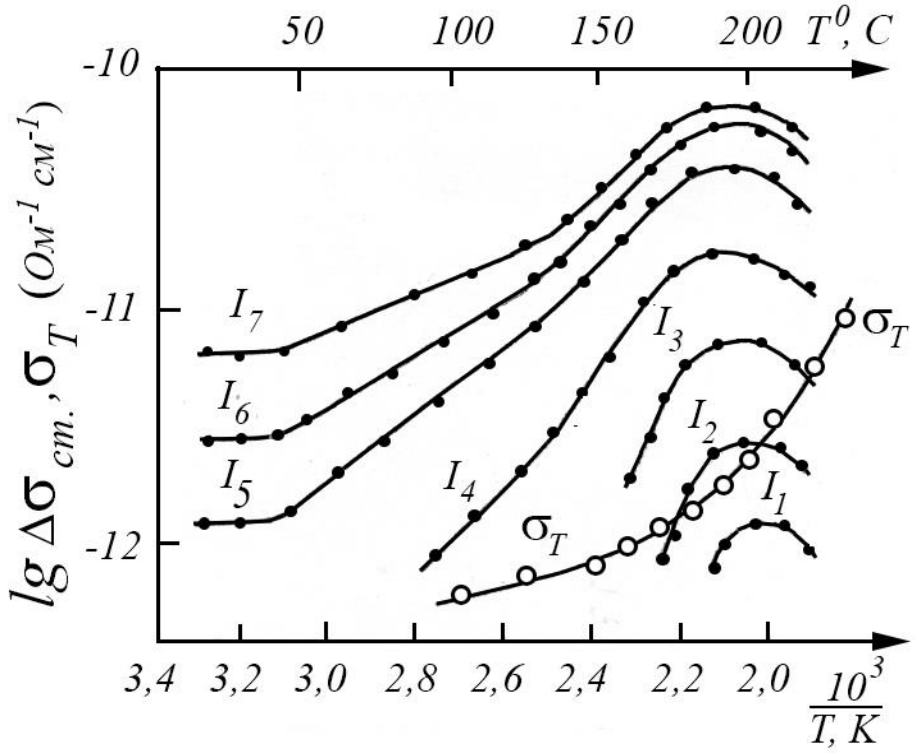

Рис.2.9. Температурна залежність темнової ($\Delta\sigma_{\text{т}}$) і стаціонарної ($\Delta\sigma_{\text{ст}}$) фотопровідності As_2S_3 ($\omega = 290$ Гц), яка вимірювалась при різних інтенсивностях збуджуючого світла ($I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5 < I_6 < I_7$).

Таким чином, при відповідних зменшеннях інтенсивності збуджуючого світла енергія активації стаціонарної провідності зростає приблизно у два рази (відмітимо, що в області температур, в якій це має місце, співпадає з областю, в якій нахил ЛАХ склав 0,5).

При подальшому підвищенні температури (вище 180°C) для As_2S_3 спостерігається максимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності. Для матеріалів даного складу

температура максимуму залежить від інтенсивності збуджуючого світла: як у випадку сильного, так і у випадку слабкої фотовідповіді максимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності має місце при одній і тій же температурі.

При інтенсивностях I_5, I_6, I_7 нахил ЛАХ у області температурного гасіння фотопровідності практично не змінювався, а для малих інтенсивностей I_3 і I_4 термічне гасіння фотопровідності супроводжувалась збільшенням нахилу ЛАХ до одиниці (Рис.2.8).

Порівняння температурних залежностей стаціонарної фотопровідності і коефіцієнту поглинання при $hv = 1{,}96\,eB$ (Рис.2.6 і 2.9) показують, що у області температурного гасіння стаціонарної провідності спостерігається різке підвищення коефіцієнту поглинання світла з температурою.

Відмітимо, що максимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності має місце при температурі розм'якшення матеріалу T_g, тому з підвищенням складу сірки у зразках максимум зміщується в область більш низьких температур розм'якшення T_g, наприклад, в $As_{20}S_{80}$ вона лежить на 120-130 °С.

Вимірювання кінетики релаксації фотопровідності проводилося при освітленні прямокутними імпульсами світла від He-Ne лазера тривалість приблизно 15 хвилин. Фронти імпульсу світла мали тривалість, приблизно рівну 10^{-4} с. Якщо реакція фотопровідності мала монотонний характер, можна прямокутний імпульс світла для росту і спаду, відповідно, апроксимувати як

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{ст}}\left[1 - exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{р}}}\right)\right], \qquad (2.19)$$

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{ст}} exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{с}}}\right). \qquad (2.20)$$

то виявляється, що τ залежить від амплітудного значення освітленості I та часу t, що минув від моменту стрибка інтенсивності світла. Результати наших вимірювань (Рис.2.8 і 2.10) показали, що для As_2S_3 $\tau \approx I^{-\varphi} t^{\delta}$.

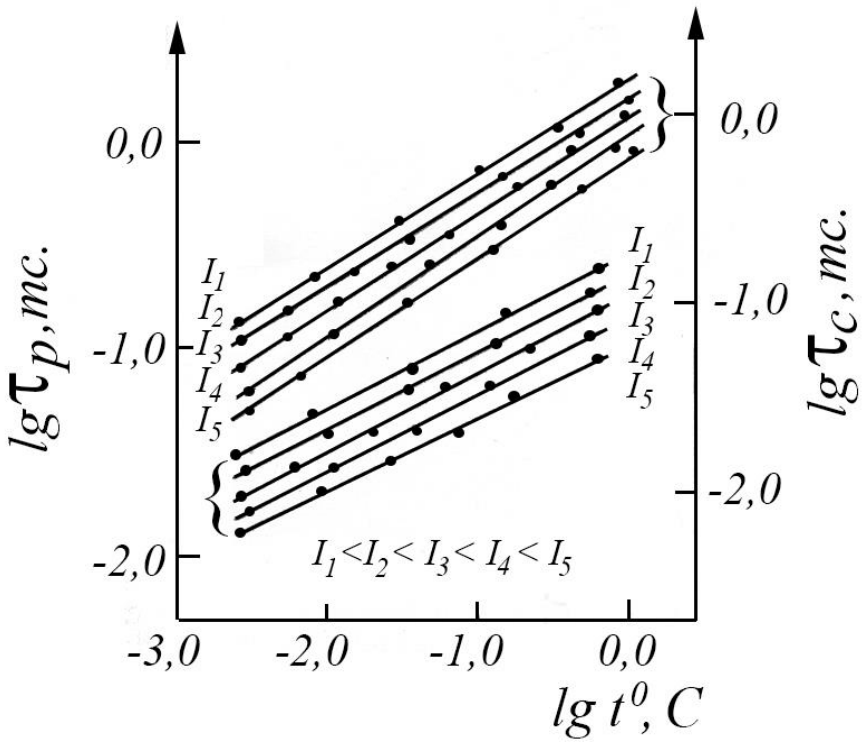

Рис.2.10. Часові залежності часу релаксації для зростання фотопровідності (τ_p) і спаду (τ_c), що визначаються з рівнянь (2.19) і (2.20) при різних інтенсивностях випромінення з $\lambda = 632{,}8$ нм для As_2S_3 при $T \approx 55$°C и $\omega = 290$ Гц.

Явного поділу кривих релаксації на швидку ($\tau < 10^{-3}$ с) і тривалу ділянки, як це спостерігалось у [128], в наших експериментах не має місця, тобто ділянки з $\tau < 10^{-3}$ с можуть існувати тільки у початковий період при $t < 0{,}005$ с, коли зміна фотопровідності $\Delta\sigma$ дуже мало ($\Delta\sigma < 0{,}05\ \Delta\sigma_{\text{ст}}$).

Величини α, φ і γ залежать від температури. Зі зростанням температури від 40 до 160°С γ змінюється: для росту фотопровідності – від 0,55 до 0,65, і для спаду фотопровідності – від 0,65 до 0,75. Величина φ в тому ж інтервалі температур змінюється від 0,15 до 0,4.

При використаних інтенсивностях світла, величина τ_p не залежить від температури, а процес згасання фотоструму має більш складний характер. При низьких температурах ($T \leq 100$°С для As_2S_3) τ_c практично не залежить від температури, досягає максимума при T=180°С, а при подальшому збільшенні температури зменшується (Рис.2.11).

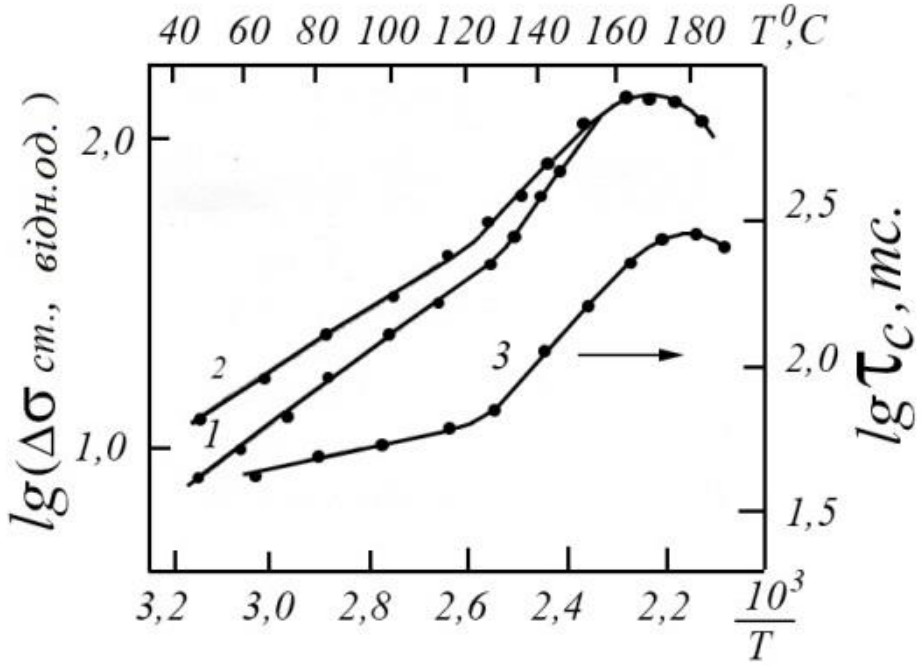

Рис.2.11. Температурна залежність $\Delta\sigma_{\text{ст}}$ (криві 1, 2) і τ_c, що визначається за формулою (2.20) (крива 3): 1, 3 – зразок As_2S_3 який перед кожним вимірюванням відпалюються при $T \approx 180$°С упродовж 15 *хв.*; 2 – зразок As_2S_3, що освітлюється світлом He-Ne лазера при T = 140°С протягом 15 *хв.* ($\omega = 290$ Гц).

З Рисунків 2.9 и 2.11 можливо побачити кореляцію температурної залежності часу релаксації спаду τ_c і стаціонарної фотопровідності. Дійсно, при низьких температурах як $\Delta\sigma_{\text{ст}}$ так і τ_c залежать від температури, а при $T > 100°\text{C}$ обидві величини зростають та досягають максимуму при $T = T_g$, а при подальшому підвищенні температури зменьшуються.

Існує також деяка кореляція між залежностями $\Delta\sigma(I)$ і $\tau_c(I)$. Так, нахил ЛАХ ($\Delta\sigma_{\text{ст.}} \sim I^{\beta}$) і показник ступеня φ ($\tau \sim I^{-\varphi}$) найбільш сильно змінюються при $T \approx 110°\text{C}$, причому при $T > 110°\text{C}$ φ і показник ЛАХ близькі до 0,5 ($\varphi \approx 0{,}4 \pm 0{,}1$).

Крім того, з результатів наших експериментів слід зазначити, що у всій досліджуваній області температур сума показника ЛАХ β і показника φ близька до одиниці.

2.2.3. Специфіка процесів рекомбінації в As_2S_3.

Ряд описаних вище закономірностей – зменшення нахилу ЛАХ при підвищених температурах у випадку сильної фотовідповіді (тоді коли фотопровідність суттєво перевищує темнову провідність), підвищення нахилу ЛАХ від 0,5 до 1,0 при переході від сильної до слабкої фотовідповіді, взаємодоповнення значень β і φ до одиниці, а також активаційне зростання та зменшення фотопровідності з температурою – можуть бути пояснені відомими у фізиці напівпровідників моделями [131–134]. Подібного роду закономірності спостерігались і у інших широкозонних високоомних напівпровідниках [135–141]. Однак, як

описано вище, існує ряд характерних особливостей фотоелектричних властивостей у матеріалах системи *As-S*, які відрізняють ці матеріали навіть в ряду інших халькогенідних склоподібних напівпровідників. До таких специфічних особливостей в першу чергу відносяться:

1. Залежність енергії активації стаціонарної фотопровідності від інтенсивності збуджуючого світла: при відповідному збільшенні інтенсивності енергія активації стаціонарної фотопровідності зменшується вдвоє.

2. Своєрідність процесу довготривалих релаксацій (спаду) фотопровідності: час релаксації τ_c зростає за мірою зростання температури. Цей факт свідчить про зменьшення швидкості рекомбінації з підвищенням температури, що раніш у інших напівпровідників не спостерігалась, але існують теоретичні моделі довготривалих релаксацій провідності [142, 143], що прогнозують зменшення τ_c за мірою збільшення температури.

3. У випадку слабкої фотовідповіді ($\Delta\sigma < \Delta\sigma_T$) фотострум активаційно зростає з температурою, хоча всі відомі нам теоретичні моделі прогнозують зменшення фотоструму з температурою у випадку слабкої фотовідповіді. Слід підкреслити незвичайність цього явища, так як навіть у близьких за властивостями матеріалах складу *As-Se* в області слабкої фотовідповіді спостерігалось термічне гасіння фотопровідності.

4. Температура максимуму стаціонарної фотопровідності не залежить від інтенсивності збуджуючого світла: як при сильній, так і слабкій фотовідповіді ця температура дорівнює температурі

розм’якшення матеріалу T_g. Максимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності, положення якого не залежить від темпу генерації рівноважних носіїв, але може бути обумовлено конкуренцією процесів генерації і рекомбінації, як це зазвичай передбачається, і на наш погляд, пов’язаний зі зміною у ядерній підсистемі скла [86].

Спочатку розглянемо три перших особливості фотоелектричних властивостей *As-S*, які, як буде показано нижче, пов’язані тільки з процесами у електронній підсистемі. Обговорення буде проводитися з залученням теоретичних моделей, в яких передбачається, що основними дефектами в ХСН є D центри. Модель D центра доволі успішно використовувалась для пояснення, наприклад, електричних властивостей As_2S_3 (див. розділ 2.1), а також електричних і фотоелектричних властивостей селеніду миш’яку [85, 87].

В цитованих теоретичних роботах була описана фотопровідність ХСН в рамках моделі D центра лише для випадку «зона-зонної» генерації нерівноважних носіїв. В умовах нашого експерименту, як було показано вище (див. Розділ 2.2.1), генерація нерівноважних носіїв відбувається в результаті переходів «рівень-зона». Тому для пояснення закономірностей стаціонарної фотопровідності ми будемо виходити з припущення, що генерація вільних носіїв (дірок) відбувається тільки за рахунок рекомбінації

$$D^+ + hv \rightarrow D^0 + e^+. \qquad (2.21)$$

Більш строгий розгляд, який буде проведено в наступному розділі, показує, що якщо враховувати генерацію нерівноважних електронів в результаті реакції

$$D^- + hv \rightarrow D^0 + e^-,$$

це не вносить змін в закономірності температурних і люкс-амперних характеристик стаціонарної фотопровідності.

Розглянемо тепер можливі канали рекомбінації нерівноважних носіїв (Рис.2.7). При рівновазі системи D центр знаходиться в основному у станах D^+ і D^-; тому дірка, що вирвана світлом з D^+ центру, буде захоплюватися на D^- центр. Такі захоплювання не є процесами рекомбінації, оскільки в результаті, як генерації, так і захоплювання, концентрація нейтральних D^0 центрів N_0 зростає. Стаціонарне значення фотопровідності встановиться тільки тоді, коли в результаті рекомбінації нерівноважних D^0 центрів закінчиться зростання концентрації N_0. Нерівноважні D^0 центри можуть рекомбінувати в результаті наступних реакцій

$$2D^0 \rightarrow D^+ + D^-, \qquad (2.22)$$

$$D^0 + e^+ \rightarrow D^+. \qquad (2.23)$$

Реакція (2.22) здійснюється тунельно при переході електрона з одного D^0 центра на інший, а реакція (2.23) є процесом, зворотнім до розглянутого процесу генерації (2.21) – прямого захоплення дірки.

Зараз опишемо температурну і люкс-амперну залежності у випадку, коли в стаціонарних умовах переважає тунельна рекомбінація. При низьких температурах, коли термічний викид

дірок з D^0 центрів в валентну зону несуттєвий, під дією світла відбуваються наступні електронні переходи:

$$D^+ + hv \rightarrow D^0 + e^+, \tag{2.24}$$

$$D^- + e^+ \rightarrow D^0, \tag{2.25}$$

$$2D^0 \rightarrow D^+ + D^-. \tag{2.26}$$

Цим переходам відповідають наступні кінетичні рівняння, які описують баланс вільних дірок і D^0-центрів

$$\frac{\partial p}{\partial t} = IqN_+ - p\gamma_p^- N_-, \tag{2.27}$$

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = p\gamma_p^- N_- + IqN_+ - bN_0^2, \tag{2.28}$$

де q – переріз реакції (2.21), γ_p^- – коефіцієнт захоплення дірок на D центр, b – коефіцієнт міжцентрової тунельної рекомбінації, яка слабо залежить від температури [86].

Для визначення стаціонарної концентрації фотодірок необхідно врахувати умову електронейтральності

$$n_e + N_- = p + N_+. \tag{2.29}$$

Оскільки у ХСН концентрація D^+ і D^- центрів велика ($N_+ \approx N_- \approx 10^{17} - 10^{18}$ см$^{-3}$), то і при фотозбудженні $N_- > n_e$, $N_+ > p$; отже умова електронейтральності має вид:

$$N_+ = N_-. \tag{2.30}$$

Тому для стаціонарних умов з рівняння (2.27) отримаємо:

$$p = \frac{Iq}{\gamma_p^-}. \tag{2.31}$$

Для визначення стаціонарної концентрації фотодірок необхідно врахувати умову електронейтральності (2.29):

$$n_e + N_- = p + N_+.$$

Оскільки в ХСН концентрація D^+ і D центрів велика ($N_+ \approx N_- \approx 10^{17} - 10^{18}$ см$^{-3}$), то і при фотозбудженні $N_- > n_e$, $N_+ > p$; отже, умова електронейтральності має вигляд:

$$N_+ = N_-. \tag{2.30}$$

Тому для стаціонарних умов з рівняння (2.27) отримаємо:

$$p = \frac{Iq}{\gamma_p^-}. \tag{2.31}$$

Таким чином, при низьких температурах, коли термічний викид дірок пригнічений, концентрація фотоносіїв слабо залежить від температури, показник ЛАХ близький до одиниці, і, як видно з рівняння (2.27), величина τ_c повинна слабко залежить від інтенсивності збуджуючого світла, що і спостерігалось нами експериментально. Відмітимо, що аналогічні результати отримуються при низьких температурах (термічний викид дірок в валентну зону малий) і в цьому випадку, коли рекомбінація здійснюється в результаті прямого захоплення дірок на D-центра.

Однак при високих температурах енергія активації фотопровідності суттєвим чином залежить від того, який канал рекомбінації переважає. Справді, нехай температура настільки висока, що встановити квазірівновагу між захопленням дірок і термічним викидом їх з D^0 центрів до валентної зони:

$$D^- + e^+ \leftrightarrow D^0. \tag{2.32}$$

В цьому випадку стаціонарна концентрація фотодірок описується рівнянням

$$P(T) = \frac{W_0 N_0(T)}{\gamma_p^- N_-}, \tag{2.33}$$

де $W_0 = N_V \gamma_p^- exp\left(-\frac{E_{V0}}{kT}\right)$ – частота термічних викидів дірок з D^0 центрів у валентну зону, N_V – ефективна густина станів в валентній зоні на краю рухливості, E_{V_0} – акцепторний рівень D^0-центру. (Саме рівняння (2.33) справедливо, якщо температура настільки висока, що виконується нерівність $W_0 N_0 > IqN_+$).

В тому випадку, коли переважає тунельна рекомбінація, концентрація D^0 центрів $N_0(T)$ визначається з рівнянням:

$$bN_0^2 = IqN_+ \tag{2.34}$$

і слабо залежить від температури. Тому енергія активації фотопровідності практично співпадає з глибиною акцепторного рівня D^0 центра, а показник ЛАХ, як видно з рівняння (2.33) і (2.34), $\beta = 0{,}5$. Коли переважає пряма рекомбінація, концентрація D^0 центрів $N_0(T)$ визначається з рівняння

$$p\gamma_p^0 N_0 = IqN_+, \tag{2.35}$$

де γ_p^0 – коефіцієнт захоплення дірок на D^0 центри.

Якщо помножити рівняння (2.33) і (2.35), отримаємо:

$$p = \sqrt{\frac{W}{\gamma_p^- \gamma_p^0} Iq} \sim exp\left(-\frac{E_{V_0}}{2kT}\right). \tag{2.36}$$

З рівняння (2.36) видно, що, як і в попередньому випадку, показник ЛАХ $\beta = 0{,}5$, але енергія активації фотопровідності вдвічі менша ніж при тунельній рекомбінації.

Пряма рекомбінація буде переважати над тунельною в тому випадку, коли виконується нерівність

$$p\gamma_p^0 N_0 > bN_0^2. \qquad (2.37)$$

Рівняння (2.33) справедливо незалежно від того, який канал рекомбінації переважає, тому, при використанні цього рівняння нерівність (2.37) можна записати у вигляді;

$$W_0 > \frac{\gamma_p^-}{\gamma_p^0} bN_-. \qquad (2.38)$$

Концентрація D^- центрів N_- зменшується в міру збільшення інтенсивності збуджуючого світла. Тому з нерівності (2.38) випливає, що при більш низьких інтенсивностях визначною буде міжцентрова тунельна рекомбінація, а при високих інтенсивностях – пряма рекомбінація.

Таким чином, зміна каналу рекомбінації при збільшенні інтенсивності збуджуючого світла буде супроводжуватися зменшенням енергії активації стаціонарної фотопровідності у два рази. Така зміна енергії активації стаціонарної фотопровідності в області температур, у якій показник ЛАХ β складає 0,5, спостерігалась нами експериментально.

Покажемо тепер, що зміна каналу рекомбінації при довготривалих релаксаціях фотопровідності пояснює і зріст мінімального часу релаксації τ_c з температурою. У роботі [87] було показано, що час встановлення квазірівноваги між захопленням дірок на D^- центри і викидом їх з D^0 центрів в валентну зону набагато менше характерного часу спаду концентрації D^0 центрів $N_0(t)$. Тому залишкова концентрація дірок на ділянці неекспоненційного спаду провідності, який і досліджувався нами, задається виразом:

$$p(t) = \frac{W_0 N_0(t)}{\gamma_p^- N_-(t)}. \quad (2.39)$$

Якщо при цьому $N_-(t) \gg N_0(t)$, то миттєвий час релаксації τ_c задається виразом;

$$p(t) = \frac{W_0 N_0(t)}{\gamma_p^- N_-(t)}. \quad (2.39)$$

Якщо при цьому $N_-(t) \gg N_0(t)$, то миттєвий час релаксації τ_c буде задаватися виразом:

$$\tau_c(t) = \frac{p}{\left|\frac{\partial p}{\partial t}\right|} \approx \frac{N}{\left|\frac{\partial N_0}{\partial t}\right|} = \frac{1}{f N_0}. \quad (2.40)$$

Тут f – коефіцієнт рекомбінації.

В тому випадку, коли довготривалі релаксації провідності (ДРП) визначаються тунельною реакцією, $f = b$ і слабо залежить від температури. В такому випадку, коли ДРП зумовлена прямим захопленням дірок на D^0 центри, як показано у роботі [142], $f = \frac{W_0 \gamma_p^0}{\gamma_0^- N_-} \sim exp\left(-\frac{E_{V0}}{kT}\right)$ і за рахунок величини W_0, яка сильно (експоненціально) залежить від температури. Таким чином, температурна залежність величини τ_c зазначається температурними залежностями величин f і N_0. В стаціонарних умовах, як видно з формули (2.34), величина N_0 слабо залежить від температури, якщо переважає тунельна рекомбінація. У випадку, коли переважає пряма рекомбінація, як видно з формули (2.35),

$$N_0(T) = \frac{IqN_+}{\gamma_p^0 P(T)} \sim exp\left(\frac{E_{V_0}}{2kT}\right), \quad (2.41)$$

значення $N_0(t)$ різко зменшується з підвищенням температури.

З формули (2.41) і приведених виразів для f видно, що якщо стаціонарна концентрація D^0 центрів і довготривалих релаксацій провідності означується одним і тим самим каналом рекомбінації, тоді миттєвий час релаксації майже не залежить від температури або зменшується з її зростанням. Якщо ж у стаціонарних умовах основним каналом рекомбінації було пряме захоплення, а ДПР зазначається тунельною рекомбінацією, то миттєвий час релаксації може зростати з ростом температури, так як в цьому випадку

$$\tau_c(t) = [bN_0(T)]^{-1}, \qquad (2.42)$$

де величина b слабо залежить від температури, а $N_0(T)$ різко спадає зі зменшенням температури (див. (2.41)).

Покажемо тепер, що у процесі довготривалих релаксацій провідності дійсно може мати місце зміна каналу рекомбінації. Справді, у міру збільшення часу минулого після вимкнення збуджуючого світла, концентрація вільних носіїв буде зменшуватися, а концентрація заряджених центрів D^+ і D^-– зростає за рахунок прямого захоплення дірок. Як видно з нерівності (2.38), зростання концентрації N_- приведе до того, що після закінчення досить тривалого часу основним каналом рекомбінації стає тунельна міжцентрова реакція (2.6): $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$.

Іншими словами, зростання повного часу релаксації до повної міри аналогічна інтенсивності збуджуючого світла у стаціонарних умовах, оскільки зменшення концентрації вільних носіїв приводить до того, що концентрація нейтральних центрів означується тунельною реакцією, а не прямим захопленням носіїв.

Така інтерпретація збільшення $\tau_c(T)$ з ростом температури підтверджується тою обставиною, що ріст $\tau_c(T)$ спостерігається у тій же області температур, (Рис.2.11), в якій нами виявлена залежність енергії активації стаціонарної фотопровідності від інтенсивності збуджуючого світла (Рис.2.9).

Таким чином, перші дві особливості фотоелектричних властивостей *As-S*, а саме, залежність енергії активації стаціонарної фотопровідності від інтенсивності збуджуючого світла і збільшення часу релаксації τ_c з температурою, пояснюється зміною каналу рекомбінації: при малих інтенсивностях збуджуючого світла або при великому часі релаксації, коли концентрація вільних носіїв мала, основним каналом рекомбінації є тунельна реакція; при більших інтенсивностях світла, коли концентрація вільних носіїв велика, основним каналом рекомбінації є пряме захоплення.

Третю характерну особливість фотоелектричних властивостей у системі *As-S* – активаційний зріст фотоструму з температурою у випадку слабкої фотовідповіді – ми також пов'язуємо з тією обставиною, що коефіцієнт міжцентрової рекомбінації *As-S* слабо залежить від температури. Справді, як показано у роботах [85, 143] у випадку слабкої фотовідповіді через велику концентрацію D центрів в ХСН основним каналом рекомбінації нерівноважних D^0 центрів в ХСН основним каналом рекомбінації нерівноважних D^0 центрів буде тунельний перехід $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ між нерівноважними і рівноважними D^0 центрами. (Звісно [131], що при слабкій фотовідповіді у випадку зона-зонної рекомбінації нерівноважні дірки рекомбінують з рівноважними електронами, і

оскільки концентрація рівноважних носіїв зростає з температурою, то має місце термічне гасіння фотопровідності при слабкій фотовідповіді). Концентрація нерівноважних D^0 центрів зменшується з температурою внаслідок збільшення концентрації рівноважних D^0 центрів наступним образом:

$$\Delta N_0(T) = \left[\frac{G}{2bN_0(T)}\right] \sim exp\left(\frac{U + 2U_{эф}}{2kT}\right), \qquad (2.43)$$

де G – швидкість фотогенерації, U – енергія активації тунельної рекомбінації (2.6). Слід відзначити, що за рахунок сильної електрон-фононної взаємодії на D центрах, тунельний перехід електрона в реакції (2.6) супроводжується зміною рівноваги концентрації ядер. Процеси у ядерній підсистемі можуть відбуватися тунельно при низьких температурах і активаційно при підвищених температурах [293, 320, 323].

Фотопровідність, зумовлена викидом дірок з нерівноважних D^0 центрів, залежить від температури по закону:

$$\Delta\sigma \sim \Delta p = \frac{W_0 \Delta N_0(T)}{\gamma_p^- N_-} \sim exp\left(\frac{U + 2U_{эф} - 2E_{V_0}}{2kT}\right). \qquad (2.44)$$

У триселеніді миш'яку $U \approx 2E_{V_0}$ і тому при слабкій фотовідповіді фотопровідність зменшується з підвищенням температури за рахунок термічної активації реакції (2.6) [324]. У триселеніді миш'яку співвідношення між параметрами U і E_{V_0} інше. Величина U визначена нами на основі електричних вімірювань (Розділ 2.1), складає 0,7-0,8 eB. Значення E_{V_0}, яке у випадку сильної фотовідповіді дорівнює енергії активації фотопровідності при тунельній рекомбінації вдвічі більше цієї енергії при прямій

рекомбінації, складає 0,6 eB для As_2S_3 і 0,8 eB для $As_{20}S_{80}$. Тому фотопровідність може термічно активуватись і при слабкій фотовідповіді, якщо $2E_{V_0} > U + 2U_{\text{еф}}$.

Така нерівність виконується у досліджених нами зразках, оскільки $2E_{V_0} - U \approx 0{,}5 - 0{,}8\,eB$, а величина $U_{\text{еф}}$, складає 0,05-0,1 eB. Більш точно визначити $U_{\text{еф}}$ досить складно, оскільки у досліджуваній області температур ця величина порядку kT. (Відмітимо, що розподіл рівнів D центрів за енергіями також складає декілька сотих електронвольт).

Специфіка процесів рекомбінації зумовлює перші три особливості фотоелектричних властивостей у системі *As-S*. З іншої сторони, максимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності, положення якого співпадає з температурою розм'якшення для нашого складу і не залежить від інтенсивності збуджуючого світла, може бути обумовлений тільки збільшенням концентрації власних дефектів в матеріалі при температурі розм'якшення. На користь цього свідчить також значне збільшення енергії активації коефіцієнту оптичного поглинання в цій області температур.

Досліджуючи температурну залежність стаціонарної фотопровідності, можна визначити енергію створення власних дефектів W у системі *As-S*. Дійсно, при слабкій фотовідповіді в області температур, коли термічним дефектоутворенням можливо знехтувати, фотопровідність зростає за законом:

$$\Delta\sigma(T) \sim exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \qquad (2.45)$$

де Ф визначається формулою (2.44). При високих температурах, коли рівноважна концентрація дефектів збільшується з ростом температури $N \sim exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$ то, як випливає з (2.43) і (2.44) (у (2.43) необхідно урахувати, що в нашому випадку $G = IqN_{-}$, фотопровідність спадає за законом:

$$\Delta\sigma(T) \sim exp\left(\frac{-\Phi + W}{kT}\right). \qquad (2.46)$$

Звідси видно, що енергія дефектоутворення дорівнює сумі двох експериментально визначених величин Φ і $E_{\text{г}} = W - \Phi$, де $E_{\text{г}}$ – енергія термічного гасіння фотопровідності на ділянці спаду. Величина $E_{\text{г}}$ приблизно дорувнює 0,3-0,5 eB, тому $W \approx 0{,}6 - 0{,}8\ eB$, що приблизно співпадає з енергією коефіцієнта поглинання у високотемпературній області. Точне визначення величини $E_{\text{г}}$, а, отже, і W ускладнено, оскільки при $T > T_g$ матеріал втрачає свої пружні властивості. Тим не менш, проведена нами оцінка величини W на основі результатів фотоелектричних і оптичних вимірювань при температурах, достатніх для ефективного дефектоутворення, видається більш точною, ніж непрямі оцінки на основі даних фото-ЕПР і фотолюмінесценції, які спостерігаються у ХСН лише при низьких температурах (температура рідкого азоту і нижче).

Слід відмітити, що при температурах вище температур розм'якшення, положення рівня Фермі не змінюється. Цей факт означає, що дефекти які утворюються є саме D центрами, тобто у рівних кількостях створюються позитивно і негативно заряджені центри, посередині між рівнями, між якими і розташовано рівень

Фермі. У протилежному випадку при створенні дефектів тільки одного знаку суттєво змінювалась би енергія активації темнової електропровідності. Отже, енергія утворення *D*-центрів у системі *As-S* складає 0,6-0,9 *eB*.

2.2.4. Стрибкова фотопровідність у зразках складу *As-S* з надлишком сірки.

Як показали результати наших вимірювань, з порушенням стехіометрії сполуки у бік надлишку сірки стаціонарна фотопровідність зменшується і в області температур, менших за 80° С, зростання розходження в її значеннях при вимірюванні на постійному і змінному струмі (Рис.2.12). За цією областю фотопровідність зростає за мірою підвищення температури з енергією активації 0,3-0,4 *eB* в залежності від відсоткового складу сірки та проходить через високотемпературний максимум.

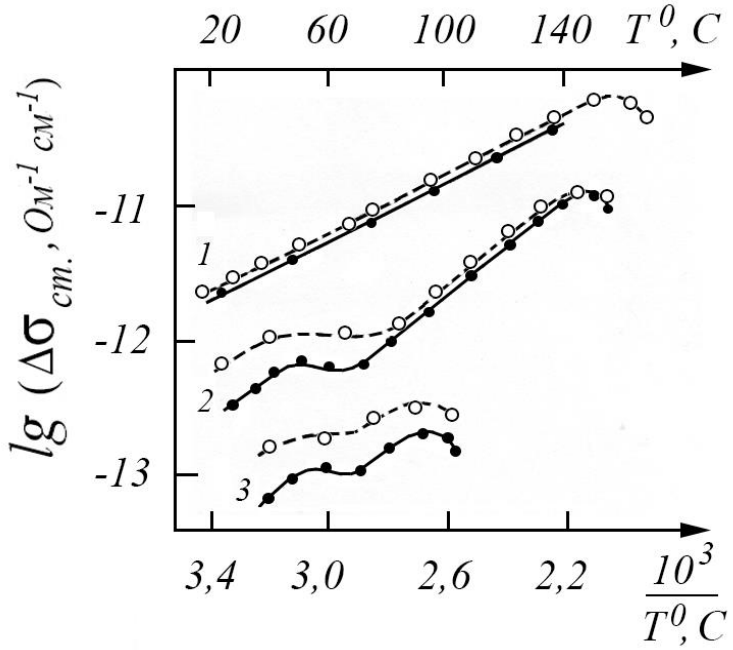

Рис.2.12. Температурна залежність статичної (суцільна крива) і динамічної (штрихова крива) фотопровідності ($\omega =$ 500 Гц): 1 – As_2S_3, 2 – $As_{25}S_{75}$, 3 – $As_{20}S_{80}$.

Положення високотемпературного максимуму визначається температурою розм'якшення матеріалу (T_g) і зміщується у бік низьких температур при зростанні надлишку сірки. Як і у склі трисульфіду миш'яку, цей максимум обумовлений теромостимульованим створенням власних дефектів.

Досліджена фотопровідність збуджувалась світлом He-Ne лазера ($\lambda = 632{,}8$ нм) з інтенсивністю, недостатньою для ефективного протікання фотохімічних реакцій [144]. Коефіцієнт поглинання світла цієї довжини хвилі, яка слабо залежить від температури у області $T > T_g$ і величина його мала ($\alpha \approx 1$ см$^{-1}$) (Рис.2.5).

Тому ми вважаємо, що під дією світла від He-Ne лазера відбувається оптичний перехід за участю локалізованих станів (див. Розділ 2.1). Цими станами, як і в склі трисульфіду миш'яку, на нашу думку, є різні заряджені D центри, концентрації яких слабо залежать від температури. Однак механізм генерації у зразках з високим у порівнянні зі стехіометрчним складом сірки, мабуть трохи інший. Оскільки у таких зразках ширина забороненої зони більше, ніж у склі трисульфіду миш'яку (наприклад, для $As_{20}S_{80}$ $E_g \sim 2{,}6\ eB$) енергії світла лазера не вистачає для переходу носіїв з глибоких центрів у делокалізовані стани дозволених зон. На нашу думку, під

дією світла нерівноважні носії переводяться в локалізовані стани хвостів зон внаслідок реакцій (2.15) і (2.16). Тут e^- і e^+ вільні нерівноважні носії у хвостах дозволених зон, які захоплюються на рівні глибоких центрів або, внаслідок збудження, переходять у делокалізовані стани. Подібного роду термооптичні процеси спостерігаються у системі *As-S* в оптичних волокнах [145].

Про наявність перенесення носіїв заряду у локалізованих станах свідчить частотна залежність стаціонарної фотопровідності, або, іншими словами, як показали наші вимірювання, динамічна фотопровідність перевищує статичну (Рис.2.12).

Як видно з Рис.2.12, різниця між динамічною і статичною фотопровідностями найбільш яскраво проявляється в області низьких температур, у яких термічний викид носіїв утруднений.

Як видно з Рис.2.12, різниця між динамічною і статичною фотопровідностями найбільш яскраво проявляється у області низьких температур, в яких термічний викид носіїв утруднений. Наприклад, для матеріалів складу $As_{25}S_{75}$ при низьких температурах різниця між статичною і динамічною фотопровідностями ($\omega = 500$ Гц) складає приблизно півпорядку, а при високих температурах вона практично відсутня.

Для пояснення причин такої розбіжності статичної і динамічної фотопровідності нами проводилось температурне загартування зразків. Зразки скла нагрівалися до температури розм'якшення і швидко охолоджувались до кімнатної температури. Така термообробка приводить до збільшення концентрації дефектів у зразку, про що свідчить збільшення

провідності і зниження стаціонарної фотопровідності у всьому досліджуваному інтервалі температур (Рис.2.13) подібно тому, як це має місце за мірою збільшення складу сірки у зразках (Рис.2.12). Про те, що така зміна складу приводить до збільшення концентрації дефектів, свідчать дані ЕПР-досліджень [122].

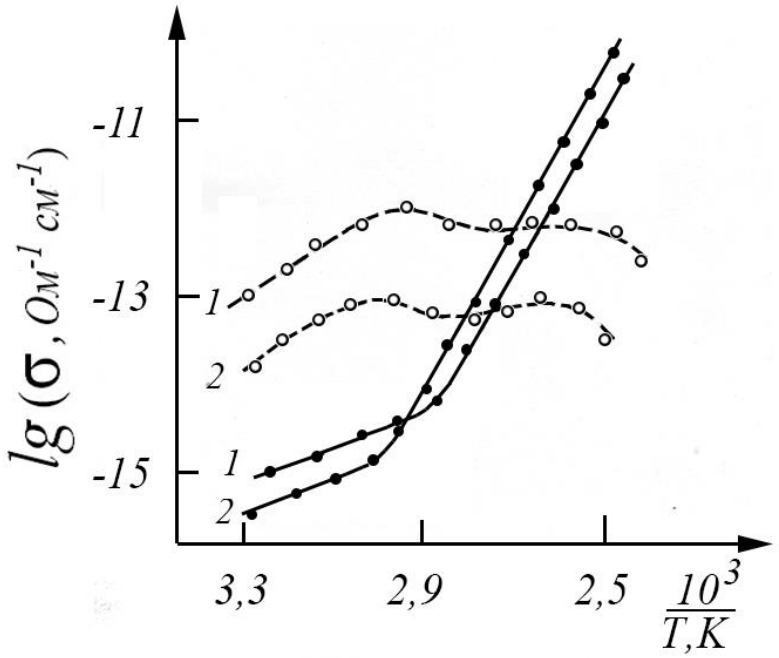

Рис.2.13. Залежність провідності (суцільна крива) і фотопровідності (штрихова) від температури для $As_{20}S_{80}$, вимірювання на постійному струму: 1 – без попередньої температурної обробки; 2 – після загартування від $T \approx 120$°C.

Збільшення концентрації дефектів грає двояку роль: з одного боку, зменшення часу життя нерівноважних носіїв у дозволених зонах; з іншого боку, збільшення кількості місць, по яким можуть тунелювати носії, а отже, стрибкової провідності і фотопровідності. Тому ми вважаємо, що зменшення, а також збільшення розбіжності динамічної і статичної фотопровідності як за мірою збільшення відсоткового вмісту сірки (Рис.2.12), так і

після термообробки (Рис.2.13) пов'язано зі збільшенням концентрації дефектів у зразку.

Таким чином, у досліджуваній області температур в матеріалах системи *As-S* нестехіометрічного складу фотопровідності визначаються як зонним перенесенням носіїв (поблизу порогу рухливості), так і стрибковим перенесенням по рівням D центрів. В цьому випадку вираз для фотопровідності надається формулою:

$$\Delta\sigma = e\mu_{hop}\Delta N_0 + e\mu_p\Delta p, \qquad (2.47)$$

тут μ_{hop} – стрибкова рухливість, яка експоненціально залежить від концентрації D^0 центрів у зразку; ΔN_0 – збільшення концентрації D^0 центрів під дією світла; μ_{p} – рухливість дірок; Δp – концентрація фотодірок.

Ми припускаємо, що перенесення нерівноважних носіїв відбувається так само, як і рівноважних (Розділ 2.1), а саме, зонна фотопровідність визначається по делокалізованим станам, а стрибкова – за рахунок наступної реакції

$$C_{3A}^0 + C_{3B}^+ \rightarrow C_{3A}^+ + C_{3B}^0. \qquad (2.48)$$

Температурна залежність зонної провідності відрізняється від температурної залежності стрибкової фотопровідності. При низьких температурах стрибкова фотопровідність зростає з малою енергією активації, яка являє собою енергію активації реакції (2.48). При підвищенні температури стрибкова фотопровідність буде зменшуватись внаслідок термічно стимульованої рекомбінації нерівноважних D^0 центрів. В нашому випадку така рекомбінація D^0 центрів відбувається, мабуть, за рахунок прямого захоплення

$e^+ + D^0 \rightarrow D^+$, та її термічна активація пов'язана зі збільшенням концентрації вільних дірок. Тому у випадку сильної фотовідповіді концентрація вільних дірок, а, отже, і зонна фотопровідність активаційно зростає навіть у тому випадку, коли активація D^0 центрів зменшується із підвищенням температури. Отже, температурні залежності стрибкової і зонної фотопровідностей повинні мати вид, показаний на Рис.2.14.

З рисунку видно, що у тій області температур, у якій внесок від зонного і стрибкового механізмів переносу фотоносіїв приблизно порівняні, можлива поява максимуму температурної залежності стаціонарної фотопровідності.

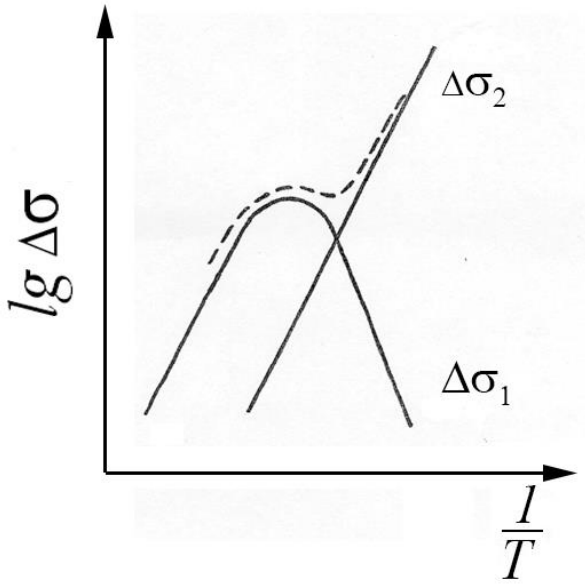

Рис.2.14. Температурна залежність фотопровідності по локалізованим (стрибкова $\Delta\sigma_1$) і по нелокалізованим (зонна $\Delta\sigma_2$) станам. Пунктирна крива – результуюча залежність фотопровідності від температури.

Наші дослідження показали, що для зразків системи *As-S* з надлишком сірки дійсно з'являється максимум температурної

залежності фотопровідності. Цей максимум розташовано у області приблизно 60°С (Рис.2.12, суцільна крива). Про те, що поява цього максимума дійсно пов'язана з конкуренцією різних механізмів переноса фотоносіїв, свідчить, на наш погляд, той факт, що підвищення частоти прикладеної напруги (а як слід, і підвищення стрибкової складової динамічної фотопровідності) приводить до того, що на температурній залежності фотопровідності замість максимума з'являється «плато» (Рис.2.12, пунктирна крива).

Зараз, перше ніж перейти до дослідження механізму фотохімічних перетворень у системах *As-S*, підведемо підсумки.

Проведені нами дослідження температурної залежності стаціонарної фотопровідності у зразках системи *As-S* при різних інтенсивностях показали, що енергія активації стаціонарної фотопровідності співпадає з глибиною акцепторного рівня D^0-центра, якщо інтенсивність збуджуючого світла мала і основним каналом рекомбінації нерівноважних D^0 центрів є тунельна міжцентрова реакція (2.6) [86].

Якщо інтенсивність збуджуючого світла велика і рекомбінація нерівноважних D^0 центрів і дірок відбувається у результаті реакції (2.23), тоді енергія активації стаціонарної фотопровідності вдвічі менша глибини акцепторного рівня D^0 центрів [87]. Така зміна енергії активації фотопровідності спостерігалась нами експериментально.

В області температур, в якій енергія активації стаціонарної фотопровідності залежить від інтенсивності збуджуючого світла, нами спостерігалось підвищення миттєвого часу релаксації

провідності τ_c (спад) з підвищенням температури (Рис.2.11). Нами показано, що таке аномальне підвищення $\tau_c(T)$ також пояснюється зміною каналу рекомбінації у тому випадку, коли у стаціонарних умовах основним каналом рекомбінації було пряме захоплення нерівноважних носіїв (дірок), а довготривалі релаксаціїї провідності (ДРП) пов'язані з тунельною реакцією.

Відмітимо, що існують різні точки зору відносно природи довготривалих релаксацій провідності у ХСН. Розроблені теоретичні моделі можна, в основному, поділити на дві підгрупи. До однієї з них відноситься модель, що пов'язує ДРП з наявністю у склоподібних напівпровідниках флуктуаційних внутрішніх полів, які призводять до просторового розділення носіїв різного знаку [146, 147]. Друга група включає до себе моделі, пояснюючі довготривалі релаксації захопленням носіїв на глибокі центри з наступною тунельною рекомбінацією [132, 142, 147]. В обох випадках спад фотопровідності буде проходити за законом $t^{-\delta}$.

Для пояснення причин ДРП пропонувалась методика, заснована на дослідженнях залежності $\gamma(T)$, яка в приведених моделях різна [142]. Використати таку методику досить важко. Це пов'язано з тим, що різні помилки експериментів спотворюють отримання однозначних результатів, так як методика фактично пропонує вимірювання другої похідної за часом від остаточної провідності. У зв'язку з цим нами пропонується методика, основана на дослідженні температурної залежності τ_c (першої похідної за часом від остаточної провідності) [86].

Насправді, у моделях першої групи, що пов'язують ДРП з наявністю так званих рекомбінаційних бар'єрів, з підвищенням температури миттєвий час релаксації може тільки зменшуватися, оскільки підвищується ймовірність термічного переходу носіїв крізь рекомбінаційний бар'єр. В той же час нами показано, що якщо ДРП обумовлено донорно-акцепторною рекомбінацією, то $\tau_c(T)$ може зростати, коли в стаціонарних умовах переважує пряма рекомбінація.

Таким чином, експериментально показано, що у системах *As-S* довготривалі релаксації провідності зумовлені малою швидкістю міжцентрової тунельної рекомбінації (2.6), (2.8).

Показано також, що температурна стимуляція стаціонарної фотопровідності в *As-S* при малій фотовідповіді зумовлена тим, що коефіцієнт міжцентрової рекомбінації b слабо залежить від температури. Дослідження температурної залежності фотопровідності при малій фотовідповіді для температур $T > T_g$ дозволяє зазначити величину $E_{V_0} - \frac{U}{2} \approx 0{,}2 - 0{,}4\ eB$, що сумірна зі значенням величин E_{V_0} і U, зазначеними раніше, а дослідження такої температурної залежності при $T > T_g$ дозволяє виначити енергію дефектоутворення, яка складає 0,6–0,8 eB. Мале значення енергії утворення власних дефектів у досліджуваному нами склі вказує на те, що цими дефектами є пари зі змінною валентністю C_3^+, C_3^0, C_3^-, а не, наприклад, обірвані зв'язки сірки.

Дійсно, енергія утворення двох нейтральних дефектів з неспареними електронами – це енергія зв'язку E_b (найближча пара

таких дефектів буде нестійкою, так як обірвавшись, зв'язок може встановлюватися знову: стійкими дефектами будуть ізольовані обірвані зв'язки або кінці ланцюгів сірки). Якщо такі дефекти мають негативну ефективну двохелектронну енергію, то при переході електрону з одного зв'язку на другий виділяється енергія U. Тому для утворення двох різнойменних заряджених обірваних зав'язків потрібна енергія не менша, ніж $E_b - U$, а енергія утворення одного дефекту типу «обірваний зв'язок» дорівнює $\frac{E_b - U}{2}$. Енергія зв'язку $S - S$ ($E_b = 4\ eB$) [148], а $U = 0{,}7 - 0{,}8\ eB$. Тому енергія утворення такого дефекту складає 1,5 eB, що значно більше визначеної нами енергії.

Відмітимо, що енергія зв'язку *As-S* більше енергії зв'язку $S - S$ [148]. Тому дефекти, що утворились за рахунок обриву зв'язку *As-S* також не можуть бути віднесені до основного типу дефектів у досліджених нами матеріалів. Чотирикратно-координовані атоми миш'яку також не можуть бути переважним типом дефектів у досліджуваних нами матеріалах, так як для утворення додаткового зв'язку (основна валентність миш'яку – 3) необхідна більша енергія гібридизації [149], яка складає декілька електронвольт.

В літературі розглянуті такі дефекти миш'яку [111]. Однак у системах *As-S* зі складом сірки не менш стехіометричного (As_2S_3) такі дефекти відрізняються від пар зі змінною валентністю лише кінетикою утворення, а не мікроскопічною природою. Насправді, у нормальній конфігурації миш'як пов'язаний з трьома атомами сірки. Тому при утворенні вакансій миш'яку залишаються три

вільні зв'язки сірки C_3^0 і в результаті тунельної реакції утворюються заряджені центри C_3^+ і C_1^-. Слабка залежність величини b від температури означає, що реакція $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-$, відбувається при проходженні проміжних станів $C_3^+ + C_3^-$. Іншими словами, спочатку проходить електронний, а лише після того перебудовуються хімічні зв'язки $C_3^- \rightarrow C_1^-$, що і пояснює слабку залежність енергії активації (2.6) від температури.

2.3. Фотохімічні перетворення в As_2S_3.

З усього різноманіття механізмів фотоіндукованих процесів у ХСН, що приводять до зміни їх фізико-хімічних властивостей [70-73, 81, 150-161], найбільшу увагу (особливо для монолітних ХСН), привертають моделі у яких таке фотоіндуковане перетворення пов'язують з захопленням генерованих світлом нерівноважних носіїв зарядженими станами дефектів [84, 159–161]. Зміна зарядового стану таких центрів під дією світла супроводжується структурною зміною атомів навколо дефектів, що і приводить до фотоіндукованих змін [161].

Як було показано у попередньому Розділі 2.2, такі дефекти визначають також і фотоелектричні властивості цих матеріалів.

Тому нами у даному розділі розглядаються спочатку проведені дослідження по впливу фотоструктурних перетворень у монолітних зразках As_2S_3 на їх фотоелектричні властивості, а потім на основі цих результатів обговорюються можливі механізми фотоструктурованих перетворень в цих сполуках. Як джерело випромінювання, що викликає фотоструктуровані

перетворення у As_2S_3, використовували He-Ne лазер або ксенонову лампу. Експонування зразків проводили при різних температурах від кімнатної до 220°C.

2.3.1. Вплив оптичного випромінювання на стаціонарну фотопровідність і кінетику фотоструму у склі As_2S_3.

Експеримент проводився наступним чином: спочатку у певному оптичному і температурному режимі здійснювалось експонування зразка, потім вимірювалась температурна залежність стаціонарної фотопровідності, кінетика релаксації фотопровідності і спектральна залежність оптичного поглинання.

1. Зразок нагрівався до температури вище 100°C і опромінювався світлом He-Ne лазера великої потужності (0,07–0,15 $Вт/см^2$) протягом 15 хвилин, після цього він охолоджувався до кімнатної температури.

Вимірювання показали, що в результаті такої термічної обробки стаціонарна фотопровідність зразків зростала (Рис.2.11). Це зростання спостерігалось, починаючи з освітлення порядку 0,08–0,1 $Вт/см^2$ і температурі 110-120°C, причому при більш високій температурі опромінення спостерігалося більше зростання стаціонарної фотопровідності. Час встановлення вихідного стану зразка залежить від температури, при якій він зберігається. Таке збереження при кімнатній температури протягом тижня не приводить до помітного зменшення $\Delta\sigma_{ст}$, а при температурі розм'якшення матеріалу T_g стан з підвищеною стаціонарною провідністю зникає за декілька хвилин. Тому, щоб

отримати результат при низькій фотопровідності, засвічений зразок слід піддати відпалу при температурі 180-200°С протягом 15-20 хвилин.

Збільшення стаціонарної фотопровідності після опромінення зразка супроводжувалось зменшенням часу релаксації фотоструму (Рис.2.15). Змінення кінетики релаксації фотоструму і рівня стаціонарної фотопровідності для зразка трисульфіду миш'яку, опроміненого у різних термооптичних режимах, показано на Рис.2.16. Вимірювання проводилося при температурі 55°С.

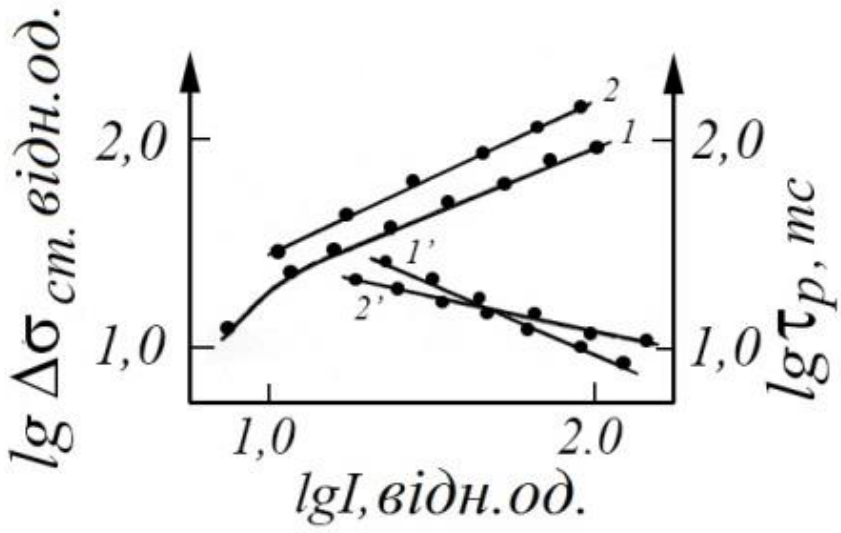

Рис.2.15. Залежність $\Delta\sigma_{\text{ст}}$ (криві 1, 2) і τ_p (криві 1', 2') від інтенсивності збуджуючого світла: 1, 1' – зразок відпалено при 180°С протягом 15 *хв*.; 2, 2' – експоновано випромінюванням з $\lambda = 632{,}8$ нм при 150°С протягом 15 *хв*.; $\omega = 290$ Гц, $T = 55°$ С.

Вимірювання оптичних параметрів зразків показало, що опромінення відпалених зразків світлом з енергією фотонів, що менші оптичної ширини забороненої зони при підвищеній температурі і наступне швидке охолодження приводить до того, що у експонованій ділянці край фундаментального поглинання

зміщується у короткохвильову сторону (щодо положення краю для відпаленого неопроміненого зразка), тобто спостерігається фотопросвітлення матеріалу (Рис.2.17). Про зменшення показника заломлення матеріалу системи *As-S* в результаті такої термічної обробки повідомлялося у роботі [77].

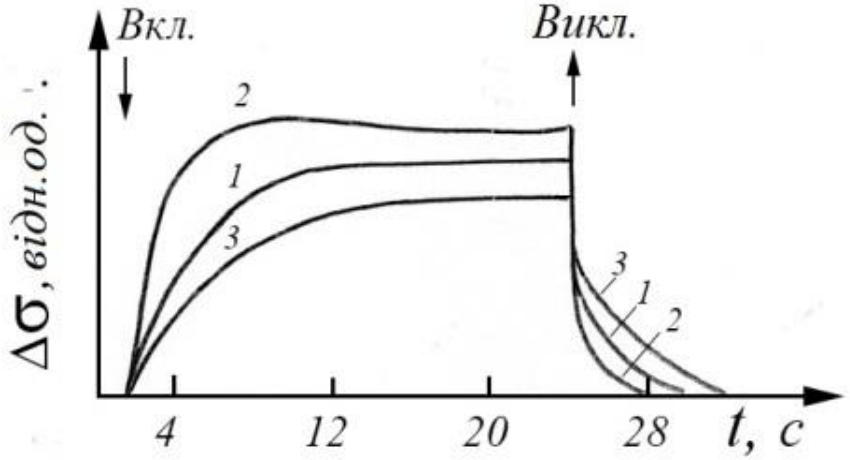

Рис.2.16. Кінетика фотоструму для As_2S_3 при T = 55°C и ω = 290 *Гц*: 1 – зразок, відпалений при 180°C протягом 15 хв; 2 – експонований випромінюванням He-Ne лазера при 160° C протягом 15 хв ($I = 0{,}15$ Вт/см^2); 3 – експонований випромінюванням ксенонової лампи при 20°C протягом 7 годин (потужність лампи ~ 500 *Вт*).

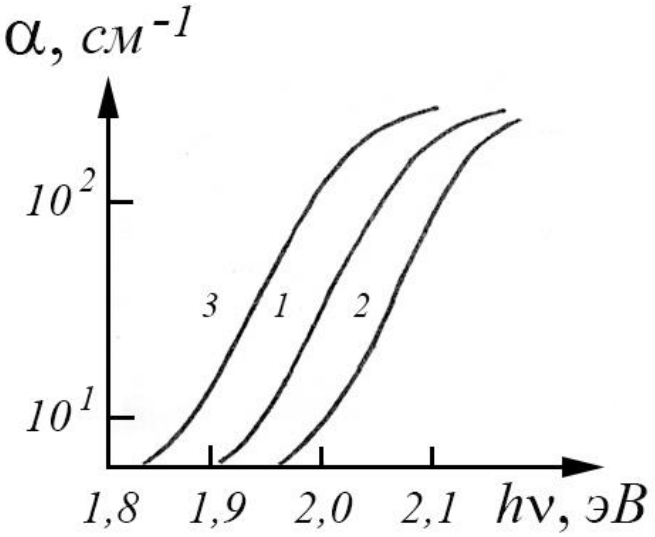

Рис.2.17. Край власного поглинання As_2S_3, виміряний при 55°C, після відпалу при 180°C (крива 1) і експонованого при 160°C (He-Ne лазер) і 20°C (*Xe*-лампа) (криві 2, 3, відповідно).

2. Зразок опромінювався при кімнатній температурі світлом ксенонової лампи потужністю 500 Вт (інтенсивність нерозкладеного світла) протягом декількох годин, після чого досліджувалась стаціонарна фотопровідність. Вимірювання показали зменшення стаціонарної фотопровідності. Вимірювання показали зменшення стаціонарної фотопровідності зразка після такого опромінення (Рис.2.16). Вихідний стан зразка з більш високою стаціонарною фотопровідністю відновлюється, якщо його витримувати деякий час у темряві. Температурна залежність часу встановлення вихідного стану вказує на то, що цей процес потребує приблизно 0,6-0,8 *eB*, що приблизно співпадає з визначеною у Розділі 2.2 глибиною акцепторного рівня D^0-центру. Показано, також, що зменшення стаціонарної фотопровідності супроводжується збільшенням часу її релаксації до стаціонарного значення (Рис.2.16).

Вимірювання оптичних параметрів зразків показало, що опромінення відпалених зразків при кімнатній температурі інтенсивним нерозкладеним світлом (або світлом з енергією фотонів порядку ширини забороненої зони) викликає зміщення краю власного поглинання у довгохвильову область спектра, тобто фотопотемніння, і відповідне збільшення показника заломлення матеріалу ($\Delta n \sim 0{,}01$) [77] (Рис.2.17).

Перше ніж проаналізувати отриманий результат, ми наведемо дані дослідження спектральної залежності фотопровідності. На Рис.2.18 представлені спектральні залежності стаціонарної фотопровідності для неекспонованого зразка As_2S_3, а також експонованого у обох описаних вище режимах запису.

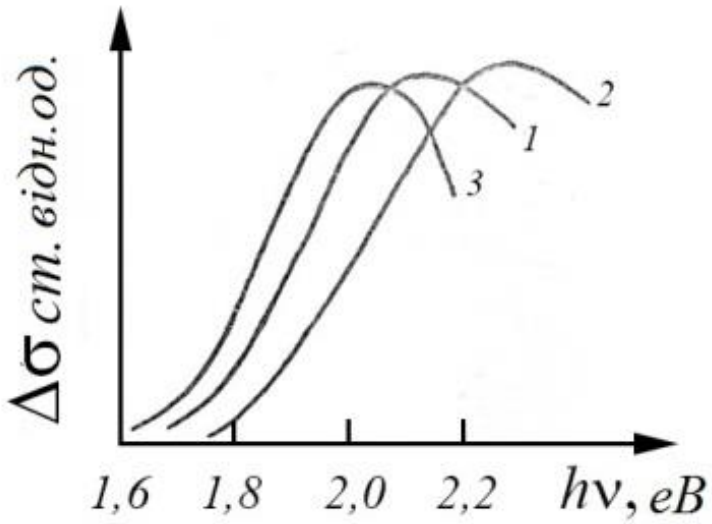

Рис.2.18. Спектральні залежності стаціонарної фотопровідності для неекспонованого зразка (крива 1) і цього ж зразка, експонованого у описаних вище режимах (крива 2 – опромінено He-Ne лазером при 160°C, крива 3 – опромінено світлом ксенонової лампи при 20°C).

Спектральна залежність фоточутливості неекспонованого зразка (крива 1) мала максимум при $h\nu \sim 2{,}1\ eB$, що відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha \approx 60\ \text{см}^{-1}$. Слід зауважити, що полога ділянка за максимумом при більших енергіях фотонів свідчить про те, що в наших зразках переважає об ємна рекомбінація [131].

Після опромінення зразка інтенсивним нерозкладеним світлом максимум спектральної залежності фотоструму зсувається у бік

менших значень, а після опромінення світлом He-Ne лазера при температурі 170°C максимум спектральної залежності фотоструму зсувається у бік великих значень $h\nu$ через відповідну зміну $\alpha(h\nu)$ (Рис.2.18).

Привертає до себе увагу поведінка короткохвильової ділянки спектральної залежності фотопровідності після опромінення зразка власним світлом (Рис.2.18). У цьому випадку за максимумом має місце не полога ділянка, як у випадку зразка, неекспонованого або опроміненого світлом He-Ne лазера, а різке падіння фотопровідності. Це свідчить про збільшення вкладу поверхневих рекомбінацій через сильне поглинання поблизу поверхні нерозкладеного світла ксенонової лампи. Таке збільшення поверхневої рекомбінації може бути обумовлено двома причинами – захопленням носіїв на центри рекомбінації або фотохімічними реакціями на поверхні. При низьких температурах опромінення, на наш погляд, визначальну роль відіграє заповнення центрів рекомбінації, а при більш високих (поблизу температури розм'якшення) – фотохімічні реакції. (При опроміненні зразків поблизу T_g світлом ксенонової лампи поверхня зразків стає матовою, що, мабуть пов'язано з фотостимульованим окисленням [156]).

Перейдемо до аналізу причин, які викликали фотопросвітлення і фотопотемніння в матеріалах системи *As-S*. В даний час у літературі обговорюються два можливих механізми фотопотемніння. Один з них пояснює фотопотемніння збільшенням концентрації D центрів внаслідок автолокалізації екситонів [162].

Другий – пов’язує фотопотемніння з перезарядкою глибоких центрів під дією світла [163]. Результати наших експериментів по термічному відпалу фотопотемненого стану дозволяють віддати перевагу другому механізму. Справді, якщо фотопотемніння пов’язано з перезарядкою глибоких центрів, тобто виникнення D центрів в результаті захоплення на D^+ і D^- центри електронів і дірок, то відновлення вихідного стану зразка (стирання оптичного запису) при нагріві буде відбуватись, в основному, за рахунок процесу $D \rightarrow D^- + e^+$, так як з D^0 центру швидше всього відбувається викид дірки, ніж електрону (Розділ 2.2). При цьому енергія активації такого процесу повинна співпадати з термічною глибиною акцепторного рівня D^0 центру, що і було отримано нами експериментально (величина 0,6-0,8 eB приблизно співпадає з глибиною акцепторного рівня D^0 центрів у наших зразках).

Термічна анігіляція дефектів, утворених внаслідок автолокалізації екситонів, повинна вимагати більшої енергії активації електронного процесу. Крім того, наші дослідження проводились при достатньо високих температурах, що викликають термічний розвал екситонів, про що свідчить той факт, що фотолюмінесценція, зумовлена захопленням екситонів на D центри [130], у наших умовах була відсутня, так як була практично повністю погашена вже при температурі рідкого азоту. (Є ряд даних на користь того, що при низьких температурах фотопотемніння обумовлено автолокалізацією екситонів [162], але в наших умовах механізм фотопотемніння інший).

В умовах нашого експерименту фотопотемніння викликано заповненням глибоких центрів з сильною електрон-фононною взаємодією безпосередньо свідчить той факт, що центри, у яких термічна глибина залягання складає всього 0,6-0,8 eB, відповідальні за оптичні переходи з енергією, приблизно рівною 1,95 eB. Велика відмінність термічної і оптичної глибин дефектів підтверджує гіпотезу Мотта і Стріта про сильне спотворення решітки (перебудова хімічних зав'язків) при перезарядці D центрів. Іншими словами, в системах As-S важко провести грань між процесами перезарядки та фотохімічними реакціями, так внаслідок захоплення дірки на D-центри буде змінюватися число хімічних зав'язків $e^+ + C_1^- \rightarrow C_3^0$. У подальшому, для визначеності, процеси, в результаті яких не змінюється число дефектів, ми будемо називати перезарядкою, а процеси, внаслідок яких змінюється число власних дефектів – фотохімічними реакціями.

На наш погляд, фотопросвітлення може бути пов'язано тільки з фотохімічними реакціями, а не з процесами перезарядки центрів з сильною електрон-фононною взаємодією. Відносно нещодавно була запропонована модель двох адіабатичних потенціалів [73], яка пояснює процеси фотопотемніння оптичними переходами з основного метастабільного стану, а процес фотопросвітлення – переходом з метастабільного в основний стан. Така модель є коректною, якщо під дією світла не народжуються вільні носії, а відбуваються тільки міжцентрові переходи. Однак у попередньому розділі нами було показано, що під дією He-Ne лазера відбувається генерація носіїв. Тому при будь-якому режимі освітлення

концентрація метастабільних D^0 центрів може тільки зростати. Отже, феноменологічна модель двох адіабатичних потенціалів є надто спрощеною і не описує всього різноманіття процесів, що відбуваються під дією світла в матеріалах системи *As-S*.

2.3.2. Особливості ефекту фотопросвітлення у склоподібному As_2S_3.

В попередньому розділі було показано, що при освітленні зразків склоподібного трисульфіду миш'яку світлом He-Ne лазера при підвищених температурах і наступному швидкому охолодженні до кімнатної температури край оптичного поглинання зміщувався у короткохвильову область спектра (відносно положення краю для неопромінених відпалених зразків). Слід особливо підкреслити, що зміщення краю у короткохвильову область спектра (фотопросвітлення) відбувається при експонуванні раніше опромінених зразків і, таким чином є не стиранням, а записом оптичної інформації. Такого роду ефект фотопросвітлення є характерною особливістю фотостимульованих перетворень у трисульфіді миш'яку.

Нами виявлено, що ефект фотопросвітлення приводить до зростання стаціонарного фотоструму, зумовленого генерацією вільних носіїв типу «рівень-зона». Нижче ми дамо опис цього явища в рамках моделі D центру.

Слід зауважити, що раніше фотоелектричні властивості ХСН у рамках моделі D центру описувались лише для випадку міжзонного (власного) збудження і однорідної генерації нерівноважних носіїв

по об'єму зразка [85, 87], що може мати місце у дуже тонких зразках і в більшості експериментів, як правило, не виконується.

Спочатку розглянемо випадок низьких температур (коли термічний викид дірок з D центрів несуттєвий) і малих інтенсивностях збуджуючого світла (коли основну роль відіграє тунельна рекомбінація $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ нерівноважних D^0 центрів). При тому, як було показано у Розділі 2.2, локальна концентрація фотодірок задається виразом (2.31):

$$p(z) = \frac{I(z)q}{\gamma_p^-},$$

де $I(z) = I_0 exp(-qN_+z)$, γ_p^- – переріз захоплення дірок на D^- центри, q – переріз реакції $D^+ + h\nu \rightarrow D^0 + e^+$. Тоді густина струму є

$$\Delta i = eE\mu_p \int_0^L p(z)dz = \left[\frac{eE\mu_p I_0}{\gamma_p^- N_+}\right][1 - exp(-qN_+L)]. \quad (2.49)$$

Неважко переконатись, що вираз (2.49) як функція від N_+ при фіксованому $q(h\nu)$ має максимум при $q(h\nu)N_+L \approx 0{,}17$. Таким чином, при слабкому поглинанні зменшення концентрації D центрів буде приводити до зменшення фотоструму з ослабленням генерації $q(h\nu)N_+L < 0{,}1$. У нашому випадку, коли $q(h\nu)N_+L > 1$, фотострум буде обернено пропорційним концентрації D-центрів, які є також центрами рекомбінації.

Розглянемо тепер випадок достатньо високих температур, коли термічний викид дірок з D^0 центрів великий ($W_0N_0 > Iq$) і інтенсивність збуджуючого світла, достатньо велика, так що пряме захоплення дірок на рівноважні D^0 центри переважає над тунельною рекомбінацією. Крім того, будемо рахувати, що

ймовірність викиду дірки з D^0 центру більше ймовірності випромінювального захоплення електрона на D^0 центр, тобто $W_0 > n_e\gamma_n^0$. Це співвідношення при високих температурах було обґрунтовано у роботі [87]. В цьому випадку оптична генерація електронів і термічна рекомбінація дірок відбувається у результаті послідовності реакцій:

$$D^- + h\nu \rightarrow D^0 + e^- \rightarrow D^- + e^+ + e^-.$$

Крім того, можливі наступні реакції за участю вільних носіїв і D центрів:

$$D^- + e^+ \rightarrow D^0;$$

$$D^+ + e^- \rightarrow D^0;$$

$$D^0 + e^+ \rightarrow D^+;$$

$$D^0 \rightarrow D^- + e^+.$$

Тоді, враховуючі всі вищенаведені реакції, напишемо балансні рівняння для концентрації вільних дірок у валентній зоні і концентрації вільних дефектів у валентній зоні і концентрації дефектів D^-:

$$N_0W_0 - p\gamma_p^- N_- - p\gamma_p^0 N_0 = 0, \qquad (2.50)$$

$$-qN_-I(z) + NW_0 - p\gamma_p^- N_- = 0, \qquad (2.51)$$

де $W_0 = N_V\gamma_p^-\exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$, $\beta = 1$, N_V – ефективна густина станів у валентній зоні, γ_p^- – коефіцієнт рекомбінації вільних дірок на рівні D центру у зарядовому стані, який відповідає індексу при γ_p, q – переріз реакції $D^- + h\nu \rightarrow D^0 + e^+$.

Система рівнянь (2.50) і (2.51) фактично є системою з двох рівнянь з двома невідомими p і $\frac{N_0}{N}$. Якщо $\frac{N_0}{N}$ виразити через p з рівняння (2.50) і підставити це значення у (2.51), для концентрації вільних дірок p отримаємо:

$$p = \frac{qI}{2\gamma_p^-}\left(1 + \frac{4W_0\gamma_p^-}{qI\gamma_p^0}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (2.52)$$

Враховуючи що $W_0N_0 > qIN_-$ і $N_- > N_p$, отримаємо $W_0 \gg qI$. З урахуванням цієї нерівності вираз (2.52) спрощується:

$$p(z) = \sqrt{\frac{qI_0W_0}{\gamma_p^-\gamma_p^0}}\,exp\left(-\frac{qN_-L}{2}\right). \qquad (2.53)$$

У виразі (2.53) враховано закон Бугера-Ламберта $I(z) = I_0exp(-qN_-z)$, що справедливо, коли $N_0 \ll N_-$.

Нехтуючи дифузійним розтіканням основних носіїв фотоструму (дірок) і враховуючи, що оптична густина перевищує одиницю, отримаємо для густини фотоструму:

$$\Delta i = eE\mu_p\int_0^L p(z)dz = \frac{2}{qN_-}\sqrt{\frac{qI_0W_0}{\gamma_p^-\gamma_p^0}}. \qquad (2.54)$$

З формули (2.54) видно, що і у цьому випадку фотострум обернено пропорційний до концентрації дефектів $N\left(N_- = \frac{N}{2}\right)$, а енергія активації фотоструму є половина відстані між акцепторним рівнем D^0 центру і порогом рухливості у валентній зоні, так як $W_0 \sim exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$.

Отже, як можна побачити з формул (2.49) і (2.54), незалежно від температури і інтенсивності збуджуючого світла, при оптичній

густині вище за одиницю фотострум обернено пропорційний концентрації вільних дефектів у зразку.

Нехтування дифузійним розтіканням носіїв заряду виправдано, якщо неоднорідність концентрації фотодірок у масштабі дифузійної довжини несуттєво і час рекомбінації менший часу дифузійного зміщення дірки (з урахуванням фактору прилипання), обумовленого нерівномірністю генерації фотоносіїв, на характерну довжину неоднорідності $(qN)^{-1}$.

Перша умова описується нерівностю:

$$\left|\frac{\partial p(z)}{\partial z}\right| l \ll p(z), \qquad (2.55)$$

де $l = 10^{-4} - 10^{-5} см$ [86] – довжина дифузійного зсуву дірки у зоні (відстань дифузійного зсуву дірки у зоні за час до першого захоплення).

Нерівність (2.55) еквівалентна умові $qNl \ll 1$ і завжди виконується у нашому випадку, оскільки коефіцієнт поглинання $qN \approx 10$. Однієї умови (2.55) достатньо для того, щоб знехтувати дифузійним розтіканням носіїв при низьких температурах, коли термічний викид дірок з глибоких D^0 центрів несуттєвий. При високих температурах дірки будуть дифундувати, захоплюючись на D^- центри та викидатися з D^0 центрів. Такий дифузійний процес, обмежений пастками, буде протікати з ефективним коефіцієнтом дифузії $Д_{еф} = Д\theta$ [304], де Д – коефіцієнт дифузії дірок у валентній зоні $\left(Д = \frac{kT\mu_p}{l}\right)$ а θ – фактор прилипання $\left(\theta = \frac{W_0}{\gamma_p^- N_-}\right)$. Ця дифузійна відстань несуттєва, якщо дірка прорекомбінує раніше, ніж вона

зміститься через неоднорідність генерації $(qN)^{-1}$, що еквівалентно умові

$$\tau_r < [Д\theta(qN)^2]^{-1}, \qquad (2.56)$$

де τ_r – час рекомбінації у цьому випадку, коли переважає тунельна рекомбінація нерівноважних D центрів, дорівнює $\tau_r = (bN_0)^{-1}$ (Розділ 2.2). Бо в цьому випадку $N_0 = \sqrt{\frac{IqN}{b}}$, тоді нерівність (2.56) можна переписати у вигляді

$$Д\theta(qN)^2 < (IqNb)^{1/2}. \qquad (2.57)$$

Для типових параметрів систем *As-S* $Д \approx 0{,}3$ см^{2}с$^{-1}$; $\theta \approx 10^{-3} - 10^{-4}$; $b = 10^{-11} - 10^{-12}$ см^{3}с$^{-1}$; $qN \approx 10$ см$^{-1}$ нерівність (2.57) свідомо виконується, оскільки в нашому випадку $I = 10^{18}$ фотон см$^{-2}$с$^{-1}$ ($I = 20$ мВт/см^2).

Як показано у попередньому розділі, в тому випадку, коли рекомбінація дірок відбувається за рахунок прямого захоплення їх на D^0 центри ($e^+ + D^0 \to D^+$), час рекомбінації менший ніж при тунельній рекомбінації, і нерівність (2.56) тим більше виконується.

Таким чином, у наших умовах можливо знехтувати дифузійним розтіканням носіїв, а фотострум з урахуванням повного поглинання обернено пропорційно концентрації D центрів, і його енергія активації співпадає з енергією активації стрибкової фотопровідності, якщо у всьому об’ємі зразка переважає один і той же канал рекомбінації.

Отже, зменшення поглинання прямо пропорційно концентрації власних дефектів у матеріалі, і, отже, підвищення стаціонарного фотоструму, який при повному поглинанні світла

обернено пропорційний концентрації дефектів, означає, що в результаті фотохімічної реакції концентрація D центрів зменшується.

Для з'ясування механізму такої фотохімічної реакції нами проводились дослідження особливостей кінетики релаксації фотопровідності, обумовленої дією інтенсивного опромінення, яке ініціює фотохімічні реакції.

2.3.3. Вивчення нестаціонарної фотопровідності у процесі фотохімічної реакції на склі As_2S_3.

Вимірювання кінетики релаксації фотопровідності проводилось при освітленні прямокутними імпульсами світла від He-Ne лазера тривалістю 15 хвилин і амплітудою більш за 0,1 $Вт/см^2$. Фронт імпульсу світла має тривалість 10^{-3} $с$.

На Рис.2.19 представлені зняті на склі *As-S* криві релаксації фотовідповіді на прямокутні імпульси світла різної амплітуди від He-Ne лазера. Вимірювання проводились на змінному струмі за методикою, яка описана у роботах [164, 165] при температурі 35°C.

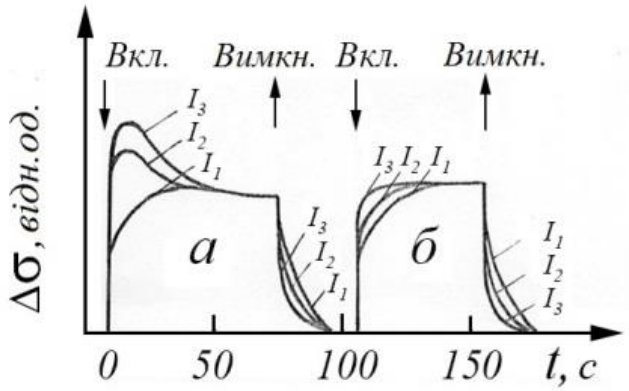

Рис.2.19. Кінетика фотовідповіді при первинному (*а*) і повторному (*б*) освітленні, зміна при різних інтенсивностях збуджуючого світла ($I_1 < I_2 < I_3$) у As_2S_3.

Як можливо побачити з Рис.2.19, при першому освітленні спостерігається «спалаховий» характер зростання фотоструму (немонотонне зростання), найбільш яскраво виявляється при високих інтенсивностях світла. При повторному освітленні фотопровідність монотонно релаксує до свого стаціонарного значення (Рис.2.19, *б*). Спалаховий характер релаксації відновлюється, якщо зразок витримувати деякий час у темряві, причому цей час залежить від температури і змінюється від декількох годин при 35°С до декількох хвилин при 110°С.

Якісно подібні криві релаксації спостерігались нами і при вимірюванні на постійному струмі. Релаксації фотоструму представлені на Рис.2.19, можуть бути обумовлені накопиченням і перерозподілом об'ємних просторових зарядів, що приводять до появи потенційних барєрів для носіїв струму, як це спостерігалось у [129] для випадку напилених плівок As_2S_3.

За наявністю релаксаційних процесів, пов'язаних з виникненням об'ємних просторових зарядів, повинна спостерігатись залежність динамічної фотопровідності від частоти і амплітуди вимірювальної напруги [166-168]. Однак у даному випадку, як показали наші експерименти, така залежність не спостерігається у інтервалі частот 100-20000 $Гц$ (поки що зберігається достатня чутливість схеми до фотоструму) і амплітуд до 60 В. Амплітуда фотоструму при постійній прикладеній напрузі та при імпульсній напрузі даної частоти повністю співпадає для відповідно рівного часу і фаз відносно дії світлового імпульсу. Тому характер релаксації фотоструму у As_2S_3 на змінному струмі,

який ми спостерігали, зумовлений фізичними явищами, що протікають у всьому об’ємі зразка.

Ми вважаємо, що участок спаду на кривій релаксації фотоструму (Рис.2.19) пов'язаний з ефектом фотопотемніння, оскільки в умовах нашого експерименту ефект фотопросвітлення супроводжується підвищенням рівня стаціонарного фотоструму. На користь цього припущення свідчить також спектральна залежність фотопровідності. Після опромінення зразка інтенсивним світлом максимум спектральної залежності фотопровідності зміщується у бік менших енергій фотонів hv, як це було у випадку фотопотемніння при дії на зразок інтенсивного нерозкладеного світла (Рис.2.18). На наш погляд, ефект фотопотемніння зумовлено заповненням пасток нерівноважними носіями заряду.

Справді, температурна залежність часу відновлення вихідного стану зразка дає можливість визначати термічну глибину залягання рівнів, які відповідають за фотопотемнений стан; ця величина становить 0,6-0,8 eB, що практично збігається з визначеною в Розділі 2.2 глибиною акцепторного рівня D^0 центрів. Таким чином, фотопотемніння обумовлено D^0 центрами, що утворилися в результаті захоплення нерівноважних електронів та дірок на заряджені D^+ і D^- центри.

Той факт, що за оптичні переходи з енергією фотонів, яка дорівнює 1,98 eB, відповідають центри, термічна глибина залягання яких складає всього 0,6–0,8 eB підтверджує гіпотезу Мотта і Стріта про сильну електрон-фононну взаємодію на D центрах. Про сильне спотворення ґратки при перезарядці D центру (тобто при великій

різниці термічної і оптичної глибин D центру) свідчить той факт, що дія інфрачервоного опромінення у діапазоні 0,5–1,8 eB не призводить до помітної зміни характеру релаксації.

При більш високих температурах (T>120°C) характер зростання фотоструму стає більш складним (Рис.2.20, крива 2). На цій кривій участок зростання ми пов'язуємо з фотопросвітленням зразка, оскільки він спостерігається при температурах і інтенсивностях світла, достатніх для зростання стаціонарного значення фотоструму. При цьому максимум спектральної залежності фотопровідності (Рис.2.18) зсувається у бік більших hv, як це було у випадку фотопросвітлення.

Той факт, що при даній температурі і інтенсивностях світла фотопотемніння зразка змінюється фотопросвітленням (Рис.2.20), свідчить, як ми вважаємо, про те, що процес, який приводить до фотопотемніння і фотопросвітлення, не є оберненим з мікроскопічної точки зору, як це виходить з широко поширеної моделі двох адіабатичних потенціалів. На користь цього припущення свідчить і той факт, що при генерації вільних носіїв за рахунок переходів «зона-зона» (при опроміненні інтенсивним нерозкладеним світлом), коли поглинання, а, отже, і заповнення пасток достатньо велике, спостерігається ефект фотопотемніння, оскільки за цих умов зміна коефіцієнту поглинання, в основному, визначається заповненням пасток.

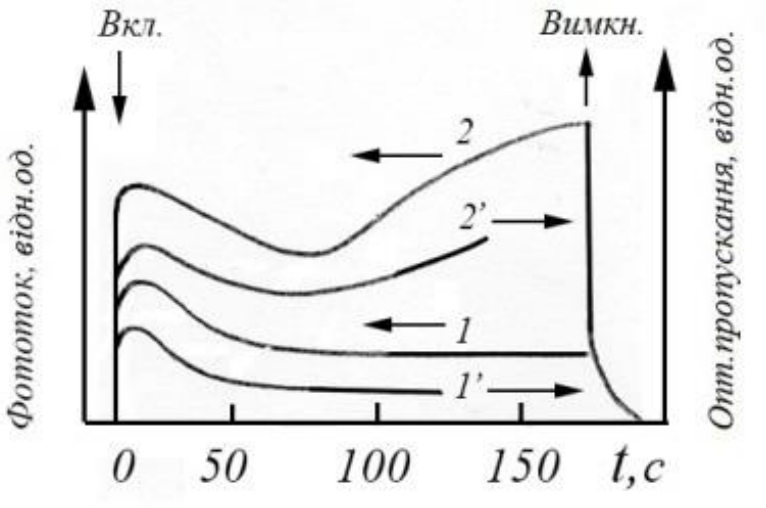

Рис.2.20. Кінетика фотоструму (криві 1, 2) і оптичного пропускання (криві 1', 2') при збудженні зразка As_2S_3 прямокутними імпульсами світла He-Ne лазера потужністю 0,1 *Вт/см*^{2}: 1,1' – 35°C; 2, 2' – 150°C.

Наше припущення підтверджується також тим, що для досягнення рівня фотоструму неекспонованого зразка фотопросвітлений зразок слід нагрівати до більш високих температур, ніж фотопотемнений при даному часі нагріву. Ці експериментальні дані показали неправомірність теоретичних моделей, що пов'язують ефект фотопотемныння і фотопросвітлення з оберненими квантовомеханічними переходами.

Особливу увагу звертає на себе поведінка миттєвого часу релаксації фотоструму τ_p (ділянка росту) в області високих температур (більших 120°C) при опроміненні зразків скла сульфіду миш'яку інтенсивним світлом від He-Ne лазера [80] (Рис.2.10). Було показано, що τ_p зростає за законом $\tau_p \sim t^{\gamma}$, де t – повний час релаксації до стаціонарного фотоструму. Така поведінка τ_p, на наш погляд, може бути пов'язана тільки з фотоструктурованими

перетвореннями, а не з процесами генерації і рекомбінації нерівноважних носіїв, так як у останньому випадку τ_p практично не повинні залежати від часу. Тому підвищення фотоінерційності при більших інтенсивностях збуджуючого світла, обумовлене фотохімічними реакціями, відповідальними за зміну фотоелектричних властивостей. При цьому залежність $\tau_p \sim t^{\gamma}$ (другий порядок кінетики) вказує на те, що структурні зміни зумовлені перетворенням пари дефектів, а не зміною властивостей глибокого центру внаслідок перезарядки, так як в цьому випадку повинен був би спостерігатися перший порядок кінетики.

Отримані результати дозволяють запропонувати мікроскопічний механізм фотохімічних реакцій, відповідальних за фотопросвітлення.

2.3.4. Обговорення результатів і пропонована модель фотохімічних перетворень у склоподібному трисульфіді миш'яку.

Показано, що ефект фотопотемніння, який викликає зростання поглинання світла у області енергій фотонів $h\nu = 1{,}95\ eB$, обумовлений заповненням пасток нерівноважними носіями, які є центрами з сильною електрон-фононною взаємодією, термічна глибина залягання яких складає 0,6–0,8 eB. Співставлення з даними фотоелектричних і електричних вимірювань (Розділ 2.2) дозволяє ототожнити ці пастки з акцепторними рівнями D^0 центрів. Отже, фотопотемніння зумовлено реакціями $e^+ + D^+ \rightarrow D^0$ і $e^+ + D^- \rightarrow D^0$. Відновлення вихідного стану зразка (стирання фотопотемніння,

яке в літературі, як правило, називається фотопросвітленням [81]) буде здійснюватися за рахунок реакцій $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ і $D^0 \rightarrow D^- + e^+$. Реакція $D^0 \rightarrow D^- + e^+$ не відіграє суттєвої ролі, тому що ймовірність викиду з D^0 центру електрона менша ймовірності викиду дірки (Розділ 2.1).

Виявлено ефект фотопросвітлення (запис оптичної інформації), викликаний зменшенням числа дефектів в результаті бінарної реакції, про що свідчить збільшення фотоінерційності при підвищенні інтенсивності світла і при цьому спостерігається залежність миттєвого часу релаксації (зростання) фотоструму $\tau_p \sim t^{\gamma}$. Стирання цього ефекту відбувається при температурах, близьких до температури розм'якшення матеріалу, як було показано у Розділі 2.2, коли ефективно йде процес термічного створення власних дефектів. Раніш було показано, що власними дефектами (D-центрами) у досліджуваних нами матеріалах системи *As-S* є пари зі змінною валентністю [123], які, переважно, знаходяться у станах C_3^+ і C_1^-. Тому нами пропонується наступний мікроскопічний механізм фотохімічної реакції, що відповідальна за ефект фотопросвітлення.

Під дією випромінення He-Ne лазеру створюються вільні носії у результаті переходів типу «рівень-зона» (домішкове збудження):

$$\begin{aligned} C_3^+ + hv &\rightarrow C_3^0 + e^+, \\ C_1^- + hv &\rightarrow C_1^0 + e^-. \end{aligned} \qquad (2.58)$$

Вільні носії захоплюються на заряджені D-центри, що також підвищує концентрацію D^0 центрів:

$$e^+ + C_1^- \rightarrow C_1^0, \quad e^- + C_3^+ \rightarrow C_3^0. \qquad (2.59)$$

В результаті процесів генерації і захоплення носіїв можуть утворюватися найближчі пари нейтральних центрів C_3^0 і C_1^0. Між такими найближчими парами можлива тунельна реакція з перенесенням електрону, яка переводить їх у основний зарядовий стан:

$$C_3^0 + C_1^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-. \qquad (2.60)$$

Однак можливий і інший шлях еволюції найближчих пар: центр переходить (можливо активаційно) у більш низький і вигідний енергетичний стан C_3^0. При тому (Рис.2.4) повинен сильно понижуватись бар'єр для створення атомів з нормальною координацією атомів з атомів з незвичайною конфігурацією звязків; іншими словами, можлива наступна послідовність реакцій:

$$C_3^0 + C_1^0 \rightarrow 2C_3^0 \rightarrow 2C_2^0, \qquad (2.61)$$

в результаті якої, кількість власних дефектів зменшується (оптичне «заліковування» дефектів), наприклад, як показано на Рис.2.21.

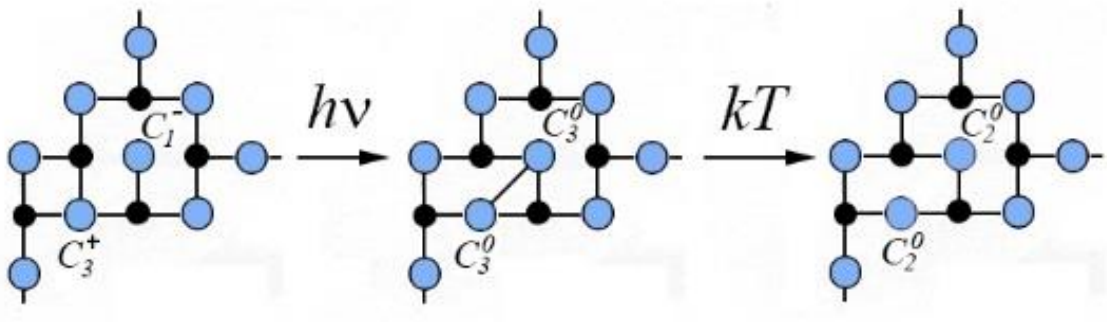

Рис.2.21. «Заліковування» власних дефектів у матеріалі під дією світла, що приводить до створення нормально координованих атомів (● – сірка, ● – миш'як).

Таке фотостимульоване зменшення концентрації дефектів буде продовжуватись до тих пір, поки воно не врівноважиться термічним створенням дефектів з атомів з нормальною координацією звязків:

$$2C_2^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-. \qquad (2.62)$$

Слід підкреслити, що аналогічне (2.61) фотостимульоване двостадійне перетворення донорно-акцепторних комплексів спостерігалось у CdS і $CdSe$ [133, 169, 170].

Відмітимо, що у принципі можливо створення нормальних атомів з пари, що складається з одного зарядженого і одного нейтрального дефекту, наприклад, в результаті реакції:

$$C_3^+ + C_3^0 \rightarrow 2C_2^0 + e^+,$$

де e^+ означає дірку, що знаходиться поблизу порогу рухливості, можливо, у локалізованому стані. Вільна в указаному сенсі дірка виникає тому, що атоми з нормальною координацією зав'язків не можуть створювати глибокий центр, а можуть через флуктуацію довжини хімічних зав'язків і кутів між ними створювати дрібні локалізовані стани.

Тому енергія активації такої реакції не може бути менш енергії, необхідної для переводу дірки з стану C_3^+ у валентну зону, що у типових випадках складає 1,5 *eB* (Розділ 2.2). Ця величина більше енергії створення власних дефектів (0,6–0,8 *eB* – Розділ 2.2), тому такі реакції не можуть суттєво змінити концентрацію дефектів.

По аналогії причиною зміни концентрації дефектів не може бути зменшення внаслідок реакції між негативно зарядженими і нейтральними D центрами.

Слід відмітити, що в результаті реакції між двома зв'язками з нормальною координацією, а трьохцентрові орбітально-дефіцитні зв'язки [171], які, на нашу думку, не створюють глибоких центрів у ХСН, а можуть бути відповідальними за наявність дрібних локалізованих станів поблизу порога рухливості. У зв'язку з тим, що утворення такого типу важко відрізнити від нормально координованих атомів, оскільки у склі завжди мають місце флуктуації довжини хімічних зав'язків і кутів між ними, створюють дрібні локалізовані стани, то для простоти ми будемо припускати, що зменшення концентрації дефектів відбувається в результаті послідовності реакцій (3.61).

Перебудова хімічного зв'язку наближеної пари, що приводить до «заліковування» власних дефектів у матеріалі, і відповідні адіабатичні потенціали зображені на Рис.2.21 і 2.22. На Рис.2.22 зображені адіабатичні потенціали, які описують потенціальну енергію системи в залежності від розташування ядер.

Перший адіабатичний потенціал (1) відповідає основному стану – $2C_2^0$, другий (2) – найближчі пари нейтральних центрів – $2C_3^0$, а третій (3) – пара заряджених дефектів – $C_3^+ + C_1^-$. Перехід зі станів 2 і 3 до стану 1 відповідає «заліковуванню» дефектів, а обернені їм переходи – утворенню дефектів. Перехід зі стану 2 до стану 3 відповідає реакції $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-$.

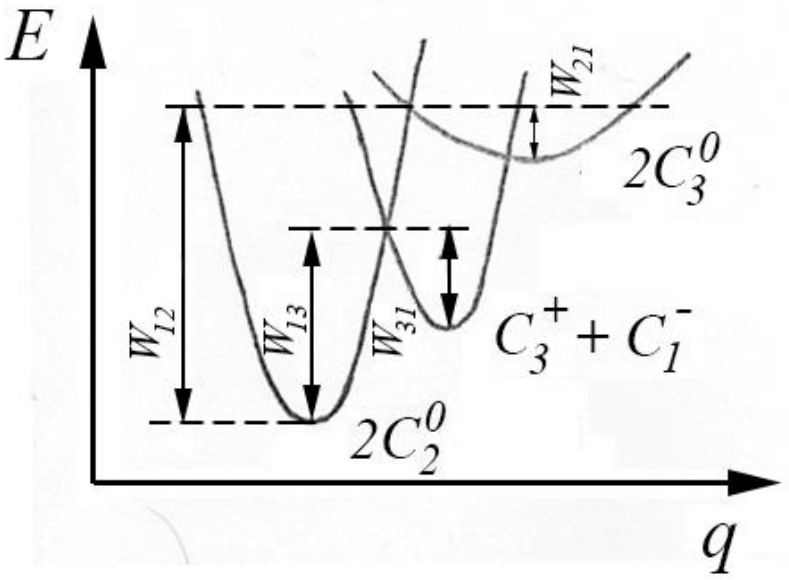

Рис.2.22. Конфігураційно-координатна діаграма фотоструктурних перетворень у матеріалах системи *As-S*.

Відповідно до запропонованої нами моделі фотоструктурованих перетворень, висота бар'єру для переходу зі стану 2 у стан 1 менше, ніж висота бар'єру для переходу зі стану 3 у стан 1. Тому під дією світла, що створює стани $2C_3^0$ із C_3^+ і C_1^-, концентрація дефектів буде зменшена до тої пори, поки перехід 2→1 не буде компенсований переходами 1→3 (як видно з Рис.2.22, бар'єр для переходу 1→3 суттєво нижче бар'єру 1→2).

Слід особливо підкреслити, що у нашому випадку дія світла не обумовлює перехід 3→2 безпосередньо, так як такий перехід описується оптичною реакцією $C_3^+ + C_1^- + h\nu \rightarrow C_3^0 + C_1^0$, в результаті якої не виникає вільних носіїв. Однак, як було показано у Розділі 2.2, під дією світла відбувається генерація вільних носіїв у результаті оптичних реакцій за участю заряджених центрів (2.58). Такого типу переходи взагалі не зображені на нашому рисунку, оскільки вони є переходами за участю тільки одного D центру, а

зображені на Рис.2.22 адіабатичні потенціали відповідають переходам за участю пари D центрів.

Переходи типу (2.58) могли би бути якісно зображені, якщо на рисунку урахувати адіабатичні потенціали, що відповідають станам $C_3^0 + C_1^- + e^+$ і $C_3^+ + C_1^- + e^+$. Однак положення таких адіабатичних потенціалів не є однозначно визначеними у принципі, тому, що кінетичні енергії електрона і дірки, що знаходяться у делокалізованих станах, можуть приймати довільне значення. Отже на Рис.2.22 має сенс розглядати лише термічний перехід між різними станами пари D центрів, які протікають без участі вільних носіїв.

Останнім часом набули поширення ряд феноменологічних моделей, в яких за допомогою конфігураційно-координатних діаграм основного і метастабільного станів атомних вузлів у ХСН розглядають як термічні, так і оптичні переходи шляхом співставлення з даними експериментів, які визначають енергетичні бар'єри між різними станами [70, 73]. Такий підхід є коректним у тих випадках, коли відбуваються локальні оптичні і термічні переходи без участі вільних носіїв (внутрішньоцентрові переходи). Для опису фотоструктурованих перетворень у матеріалах системи *As-S*, які ініціюються вільними носіями, створеними внаслідок генерації «рівень-зона», такий підхід є мало результативним, так як не відображає сутності явища.

Підкреслимо, що навіть у тому випадку, коли вільні носії мають приблизно однакову енергію і розташування відповідних адіабатичних потенціалів більш або менш точно описані для

визначення концентрації носіїв (заселеності верхнього терму) необхідно розглянути систему балансних рівнянь, як це зроблено у Розділі 2 цієї роботи, а не кінетику локальних переходів, як у роботах [70, 73]. Це пов'язано з тим, що носій, який виникає у результаті оптичного переходу за участю одного з D центрів, захоплюється на інший D центр.

У попередньому розділі було описана поведінка часової залежності нестаціонарної фотопровідності при достатньо великих інтенсивностях збуджуючого світла і високих температур. Було показано, що після вмикання збуджуючого світла участок спаду фотопровідності змінюється участком росту при даній температурі, інтенсивності і довжині хвилі збуджуючого світла. Нами проводились одночасні вимірювання коефіцієнту поглинання світла при цих же умовах. Виявлено, що на початку, у часі, який відповідає ділянці спаду фотоструму, спостерігається фотопотемніння, яке потім за часу, який відповідає участку росту фотоструму, змінюється фотопросвітленням зразка. Іншими словами, обернена залежність між фотострумом і поглинанням при опроміненні скла трисульфіду миш'яку світлом He-Ne лазеру зберігається і у перехідний період зростання фотоструму до свого стаціонарного значення. Така часова залежність коефіцієнту поглинання свідчить, на наш погляд про те, що процеси, не є оберненими з мікроскопічної точки зору. Відмітимо, що одночасна зміна оптичних і фотометричних властивостей показує, що, як процеси фотопросвітлення, так і процеси фотопотемніння, ініціюють вільні носії.

Після вимкнення збуджуючого світла компонента оптичного запису, пов'язана з фотопотемнінням, зникає за час, який приблизно дорівнює залишковій провідності, а компонента, відповідальна за просвітлення, зберігається більш довгий час і повністю стирається при температурі, близькій до температури розм'якшення T_g матеріалу, при якій відбувається інтенсивне термічне створення власних дефектів.

Енергія активації процесу, відповідального за стирання фотопотемніння, практично співпадає з глибиною акцепторного рівня D^0 центру (0,6–0,8 eB). Тому ми вважаємо, що фотопотемніння зумовлено перезарядкою D центрів (виникненням D^0 центрів під дією світла). Для того, щоб виникнення D^0 центрів приводило до фотопотемніння, необхідно, щоб переріз поглинання при $h\nu = 2{,}0\ eB$, зумовлений D^0 центрами ($D^0 + h\nu \rightarrow D^- + e^+$; $D^0 + h\nu \rightarrow D^+ + e^-$), перевершував переріз поглинання, зумовленого D^+ і D^- центрами ($D^+ + h\nu \rightarrow D^0 + e^+$; $D^- + h\nu \rightarrow D^0 + e^-$).

Таке співвідношення перерізу можливо пояснити, ґрунтуючись на результатах роботи [172]. Для центрів з сильною електрон-фононною взаємодією краю поглинання (найменша енергія фотону, при якій відбувається поглинання світла) складає суму термічної глибини рівня AO і «поляронного» зсуву OB (Рис.2.23). При енергіях фотонів, яка перевищує мінімальне значення, поглинання буде відбуватися, а надлишкова енергія буде передаватися іншому електрону. Залежність перерізу поглинання від енергії буде означатися залежністю від енергії електронного

матричного елементу (ймовірність) електронного переходу. Як показано у роботі [172], для p-електронів максимум ймовірності переходу буде мати місце при енергії, яка перевищує приблизно у два рази найменше значення (такий максимум існує тому, що з підвищенням енергії густина станів у дозволеній зоні зростає, а інтеграл перекриття між локалізованими і делокалізованими станами спадає).

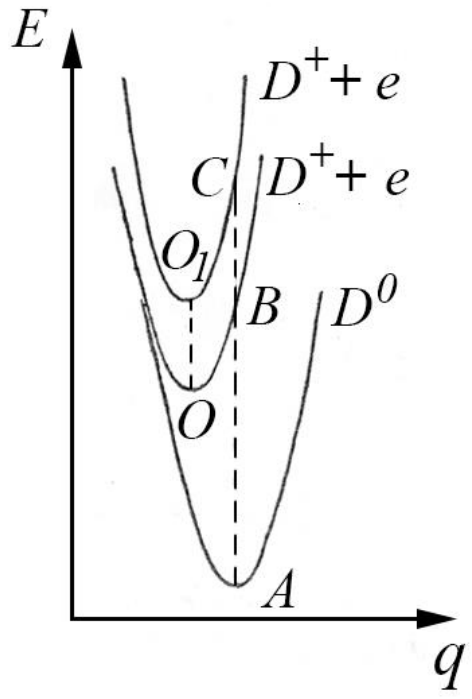

Рис.2.23. Оптичні переходи типу «рівень-зона» за участю центру з сильною електрон-фононною взаємодією.

Тому у області енергії фотонів $h\nu \approx 1{,}96\, eB$ переріз поглинання за участю D центру (край розташований на $E_{V_0} + W \approx 0{,}6 \div 0{,}8 + 0{,}5 \div 0{,}6 \approx 1{,}1 \div 1{,}4\, eB$) буде перевищувати переріз поглинання за участю заряджених D центрів (край розташовано на $AO + W \approx 1{,}4 \div 1{,}5 + 0{,}5 \div 0{,}6 \approx 1{,}9 \div 2{,}1\, eB$). Ми вважаємо, що справедливе припущення Мотта про те, що за край власного

поглинання в матеріалах системи *As-S* відповідальні переходи типу «рівень-зона».

Під дією світла у системах *As-S* відбуваються два процеси фотопотемніння, зумовлені підвищенням перерізу поглинання фотону при створенні D^0 центрів з D^+ і D^- центрів за рахунок перезарядки, і фотопросвітлення, зумовленого зменшенням концентрації дефектів внаслідок реакції $2C_3^0 \rightarrow 2C_2^0$. Тому локальна зміна коефіцієнту поглинання має вид:

$$\Delta\alpha = \left(q_0 - \frac{q_+ + q_-}{2}\right) N_0 + \frac{q_+ + q_-}{2} \Delta N, \qquad (2.64)$$

де q_0 – переріз оптичної реакції за участю D^0 центрів, $q^-(q^+)$ – переріз реакції за участю $D^-(D^+)$ центрів, ΔN – зменьшення концентрації D центрів внаслідок фотохімічної реакції $2C_3^0 \rightarrow 2C_2^0$.

Як видно з формули (2.64), в залежності від ступеня заповнення пасток може переважати той або інших ефект. Так, при генерації вільних носіїв збудженням типу «зона-зона» (опромінення нерозкладеним світлом ксенонової лампи), коли заповнення пасток значно менше, в залежності від температури і часу опромінення, можуть виявлятися обидва ефекти.

Однак ефект фотопотемніння стирається суттєво простіше і при менших температурах за рахунок рекомбінації нерівноважних D^0 центрів. Ефект фотопросвітлення, зумовлений зміною числа дефектів, стирається при більш високих температурах та за інших даних умов зберігається значно довше, ніж ефект фотопотемніння зумовлений тим самим реверсивним записом оптичної інформації у матеріалах *As-S*.

Відмітимо, що реакція $2C_3^4 \rightarrow 2C_2^0$ буде проходити між найближчими парами D центрів, що маються у матеріалі, а також у результаті дифузійної зустрічі D центрів. Наявні результати не дають можливості віддати перевагу одному з зазначених механізмів. Проте вкажемо, що відносна величина ефекту фотопросвітлення складає біля 10%, що приблизно співпадає з долею найближчих пар, зазначених Стрітом [173] при аналізі механізмів випромінювальної рекомбінації у халькогенідних склоподібних напівпровідниках.

ГЛАВА 3. ЗАСТОСУВАННЯ ФОТОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У МІКРОСИСТЕМІ «ЯДРО CaF_2 – ОБОЛОНКА $AgBr$», ХСН І ЛГК ДЛЯ ГОЛОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ ТРИВИМІРНИХ ПРОПУСКАЮЧИХ ГОЛОГРАМ

3.1. Формування тривимірних пропускаючих дифракційних решіток на основі мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$»

Основна ідея використання емульсії з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$»

для двостадійного запису тривимірних пропускаючих дифракційних решіток (елементарних голограм) при кімнатній температури з високою дифракційною ефективністю (ДЕ) реалізується на стадії хіміко-фотографічної обробки голограм, один з варіантів якої [59] схематично представлений на Рис.3.1.

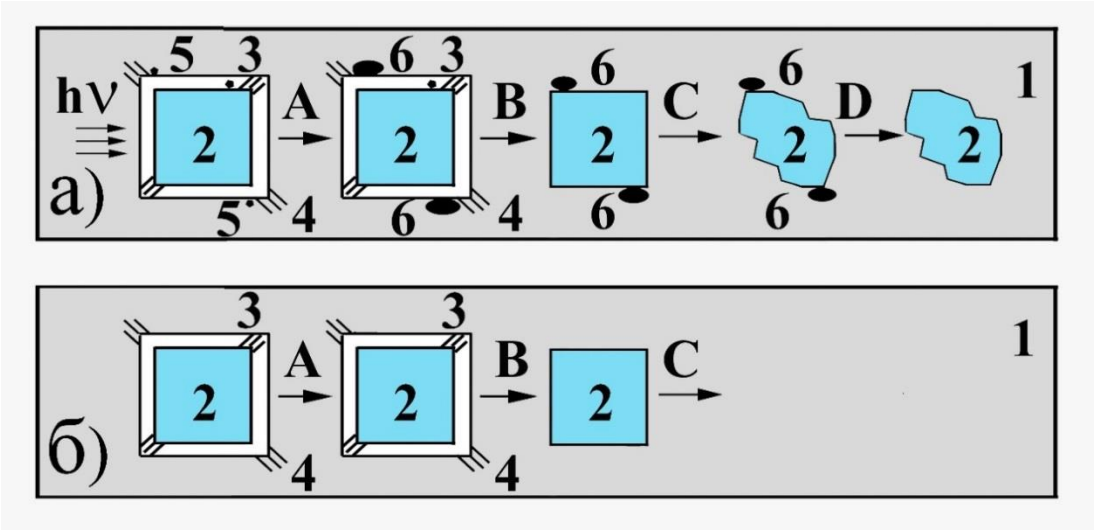

Рис.3.1. Процеси, що відбуваються в освітлених (пучностях, ряд *а*) і неосвітлених (вузлах, ряд *б*) ділянках елементарної голограми.

На Рис.3.1 принято наступні позначення:

1 – зв'язуче середовище (желатин),

2 – ядра мікросистеми (в нашому випадку це мікрокристал CaF_2 розміром $\overline{d} \approx 0{,}04$ мкм);

3 – оболонка з $AgBr$ (товщина оболонки $\overline{d} \approx 0{,}005$ мкм);

4 – барвник, адсорбований як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні оболонки галогеніду срібла 3;

5 – центри прихованного зображення, які виникають у галогенсрібній оболонці під дією світла;

6 – частинки проявленого срібла.

Після засвічення емульсія піддавалася таким обробкам:

А – проявлення. В результаті цієї операції в мікрокристалах, які поглинули світло, виникають частинки срібла (6) (в проведених дослідах використовувався розбавлений проявник Д-19, час проявлення до 30 *хв*.);

B – фіксування, яке приводить до розчинення галогенсрібної оболонки;

C – обробка емульсії в 10% розчині $A1C1_3$.

Як показали проведені дослідження, можна підібрати такі умови обробки, при яких швидкості розчинення мікрокристалів CaF_2 з частинками срібла і без них не однакові. Зазначена відміна кінетики розчинення дозволяє повністю розчинити мікрокристал CaF_2 в тих місцях шару, куди не потрапило світло, і на поверхні яких відсутні частинки срібла (Рис.3.1, ряд *б*), і частково зберегти мікрокристали CaF_2 в засвічених місцях, на поверхні яких присутні частинки срібла (Рис.3.1, ряд *а*);

D – відбілювання частинок срібла шляхом купання емульсійного шару в розчині $K_3[Fe(CN)S]$ з додаванням *KI*.

Крім того можливий і інший варіант обробки голограм [59], при якій мікрокристали CaF_2 розчиняються переважно в освітлених місцях голограми і частково зберігаються в неосвітлених. При цьому стадію обробки емульсії в 10% розчині $A1C1_3$ необхідно проводити відразу після проявлення експонованої емульсії [62].

Так як в неосвітлених місцях оболонка перешкоджає проникненню розчину $A1C1_3$ до ядра, то вони не розчиняються. В освітлених же місцях після проявлення оболонка ядра порушена в результаті утворених в ній частинок срібла, і розчин $A1C1_3$ проникає до ядра, та забезпечує його розчинення. Далі слідують стадії обробки B і D, як і в першому варіанті. На кінцевому етапі в другому варіанті ядра CaF_2 частково зберігаються в неосвітлених місцях і відсутні в освітлених місцях голограми.

Запропонована для запису голограм емульсія з гетерофазними мікрокристалами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr(I)$» відрізняється наступними властивостями:

1. Світлочутливість зазначеної емульсії така ж, як і в разі галогенсрібних фотоматеріалів.

2. Емульсія може бути сенсибілізована до різних ділянок спектра.

3. У голограм, записаних у проходячому світлі, ДЕ досягає 65%, що свідчить про значну за величиною фазову складову в зареєстрованій голограмі, яка обумовлена відмінністю в показниках заломлення CaF_2 і зв'язуючого.

4. ДЕ записаних голограм істотно залежить від речовини зв'язуючого і, зокрема, від використовуваного при синтезі желатину, оскільки різні сорти желатину відрізняються показником заломлення n який істотно залежить від вмісту вологи в желатині. Оскільки показник заломлення CaF_2 – величина постійна, то зміна n навколишнього зв'язуючого впливає на величину ДЕ. Крім того, ДЕ може варіюватися в залежності від наявності у зв'язуючому вологи і органічних добавок, прозорих для видимого світла.

Таким чином, в отриманих шарах вдається зберегти світлочутливість галогенсрібних шарів і здійснити фазовий запис голограми. Абсолютно ясно, що додаткові дослідження по підбору речовини ядра гетерофазних мікрокристалів і зв'язуючого емульсійного шару можуть привести до збільшення ДЕ записаних голограм, а використання різних барвників-сенсибілізаторів – до підвищення чутливості світлочутливого шару до різних областей

спектру.

Крім цього, пропонована емульсія в процесі проявлення не дає «вусів» (див. Розділ 1) і проявлене срібло має вигляд сферичних частинок малого розміру. Приклад проявленої особливо мілкозернистої емульсії з гетерофазними мікрокристалами і емульсії, отриманої механічним змішуванням гомофазних галогенсрібної суспензії і суспензії, що складається з мікрокристалів CaF_2, показаний на Рис.3.2. [55, 60, 61].

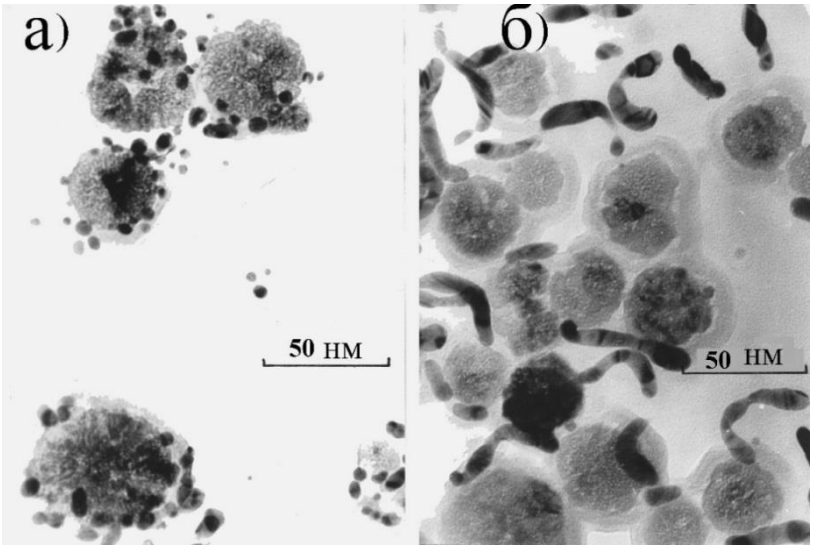

Рис.3.2. Мікрофотографії проявлених мікрокристалів особливо мілкозернистих емульсій: *а*) – гетерофазної композиційної системи; *б*) – одержаних механічним змішуванням особливо мілкозернистих суспензій $AgHal$ і CaF_2.

Така відмінність у формах частинок проявленого срібла зменшує інфекційне проявлення і дозволяє здійснити більш однорідне проявлення емульсійного шару з гетерофазними мікросистемами на значну товщину. Тому зареєстровані в цьому випадку голограми виявляються глибокими.

Зроблені висновки ґрунтуються на результатах, отриманих під час запису елементарної пропускаючої тривимірної голограми (тривимірної пропускаючої дифракційної решітки) випромінюванням $He-Ne$ лазера потужністю 20 $мВт$ за звичайною схемою в пучках рівної інтенсивності, що сходяться під кутом 30^0. ДЕ отриманих голограм у проходячому світлі досягала 65%, а півширина кутової селективності була менше, ніж для пластинок ПФГ-03 і ПФГ-04 (Рис.3.3), що випускаються серійно.

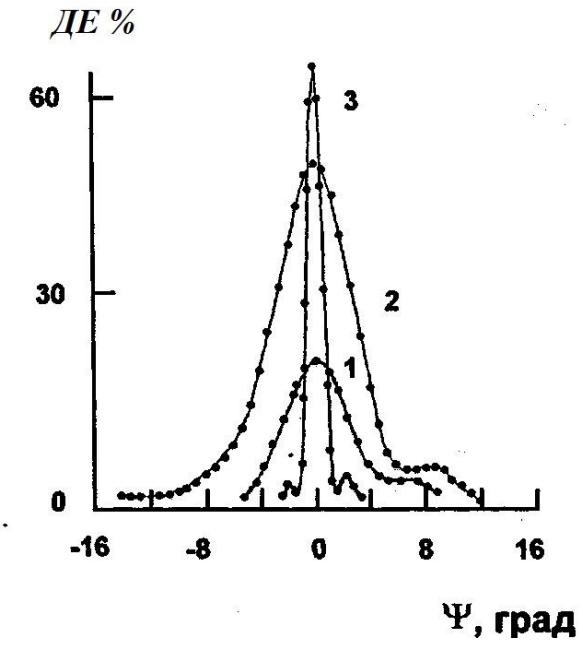

Рис.3.3. Кутова селективність пропускаючих елементарних голограм, записаних на: 1 – ПФГ-03; 2 – ПФГ-04; 3 – емульсія з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr(I)$».

Це свідчить про значно більшу ефективну товщину голограми, що зареєстрована на пропонованій емульсії з гетерофазними мікросистемами. Як показали вимірювання, ефективна товщина голограми, обчислена за формулою $L=\frac{\lambda}{\Delta\psi\sin\theta}$, де λ – довжина хвилі зчитуючого світла, θ – кут Брегга, $\Delta\psi$ – півширина кутової

селективності (Рис.3.3, крива 3) майже на порядок більше, ніж у матеріалах, що випускаються серійно.

Таким чином, використання запропонованої емульсії дозволяє не тільки збільшити фазовий контраст записаної інтерференційної картини, а й збільшити товщину голограми, що має принципове значення для реалізації її тривимірних властивостей.

Іншою важливою якістю досліджуваної емульсії виявилася мала зміна товщини голограми в процесі обробки (менше 10%). Очевидно, це пов'язано зі стабілізуючою дією часток фтористого кальцию, що залишилися в шарах. Відомо, що в процесі постекспозиційної обробки товщина шарів ПФГ-03 зменшується, а шарів ПФГ-04 – зростає. Тому при записі образотворчих відбивних голограм червоним (для ПФГ-03) або синім (для ПФГ-04) випромінюванням лазерів колір зображення, відновленого білим світлом, буде жовтим. Колір же відновленого зображення аналогічних голограм, зареєстрованих емульсією з гетерофазними мікрокристалами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr(I)$», відповідає кольору випромінювання лазера, використаного під час запису. Це є ще однією перевагою пропонованої емульсії, оскільки не потрібно вносити відповідні коригувальні поправки (масштабні чинники зображення) на зміну товщини емульсії.

Емульсії з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr(I)$» можна використовувати не тільки для технічних цілей, наприклад, при створенні голограмних оптичних елементів (див. Розділ 4). Як показують наші дослідження, досягнутої товщини голограм цілком достатньо для того, щоб

записувати пропускаючі тривимірні образотворчі голограми в пучках, що сходяться, по схемі, представленій на Рис.3.4, а відновлювати їх в білому світлі так само, як і в разі відбивних голограм, отриманих методом Денисюка.

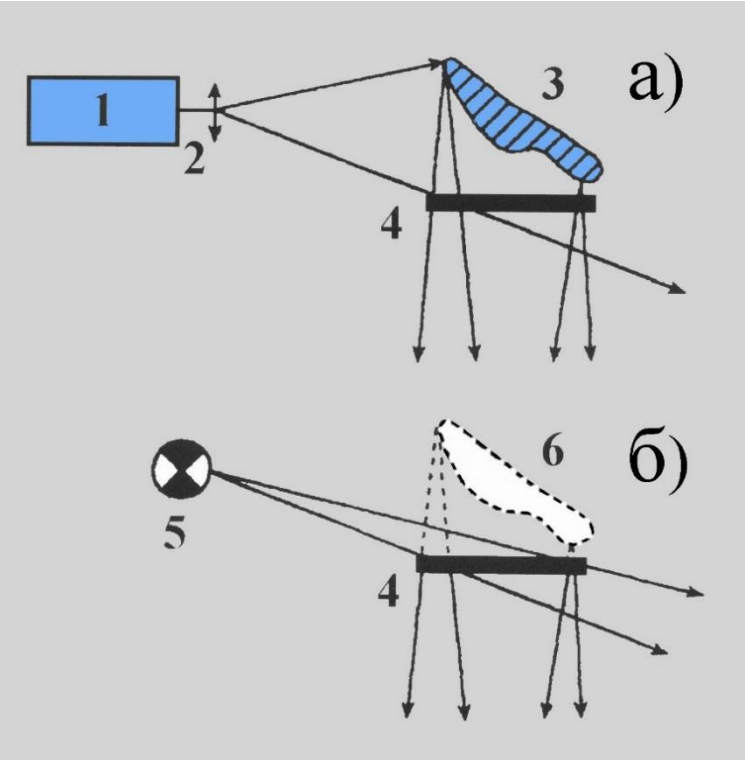

Рис.3.4. Схема запису тривимірних пропускаючих голограм у пучках, що сходяться: (*а*) – схема запису, (*б*) – схема відновлення.

Виявилося, що при опроміненні голограми білим світлом колір відновленого зображення однорідний по всьому об'єкту і не спостерігається накладення зображень, відновлених світлом з інших спектральних областей, як це має місце для тонких голограм. Крім того, не відбувається зміна кольору зображення в залежності від кута зору (випадок райдужної голографії). Колір зображення змінюється тільки при зміні кута, під яким на голограму падає відновлююче біле світло. Описані властивості голограми обумовлюють її переваги в порівнянні з відбивною голограмою, так

як в деяких випадках внутрішнє освітлення значно зручніше зовнішнього.

Відзначимо також, що описані тут тривимірні пропускаючі голограми за своїми характеристиками близькі до тих, які були раніше отримані Усановим Ю.Є. зі співробітниками на галогенсрібних емульсіях [61], що піддівались спеціальній обробці. Там, в результаті зазначеної обробки, з емульсії видалялися мікрокристали галогеніду срібла і металевого срібла, а виникаючі при цьому мікропорожнечі забезпечували фазовий контраст голограми. У нашому ж випадку збільшення фазового контрасту визначається наявністю ядер гетерофазних мікросистем. Збільшений фазовий контраст призводить до збільшення динамічного діапазону середовища. Як показали експерименти, проведені на емульсії з гетерофазними мікросистемами, це дозволяє, в одному і тому ж об´ємі здійснити запис чотирьох тривимірних пропускаючих голограм, причому ДЕ кожної з них становила 20%.

Таким чином, використання емульсії з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr(I)$» для запису тривимірних пропускаючих голограм дозволяє реалізувати світлочутливе середовище, що зберігає, з одного боку, світлочутливість галогенсрібної емульсії, а з іншого – забезпечує фазовий контраст і ефективну товщину, достатні для запису тривимірних пропускаючих голограм з високою дифракційною ефективністю та спектральною і кутовою селективністю в пучках, що сходяться. Додаткові дослідження з вивчення швидкостей

розчинення речовини ядра гетерофазних мікрокристалів при різних зовнішніх умовах можуть привести до збільшення дифракційної ефективності записаних голограм.

3.2. Голографічний запис тривимірних пропускаючих дифракційних решіток в монолітних ХСН і ЛГК при підвищених температурах.

Основною проблемою формування голографічної тривимірної пропускаючої дифракційної решітки у середовищах, що розглядаються нами, є реалізація процесу запису і фіксування в них фотоіндукованих змін, які формують решітку, в одному неперервному технологічному процесі. Рішення нами цієї проблеми відбувалось шляхом зміни температурного режиму для процесу запису і зчитування тривимірної дифракційної решітки. Запис решітки проводився випромінюванням лазеру при температурі вище 50° С, а зчитування – при кімнатній температурі. В цьому випадку при формуванні решітки повинні приймати участь тільки ті фотостимульовані перетворення, які активуються також і термічно. Енергія активації для таких процесів повинна бути такою, щоб при кімнатній температурі фотостимульовані перетворення були «заморожені» і забезпечували дифракцію на решітки будь-яких світлових потоків (включаючи і ті, що формують решітку), та не приводять до її руйнування.

Запис решіток при підвищених температурах вимагає додаткових заходів щодо усунення різних зовнішніх впливів на стійкість інтерференційної картини, що формує решітку у процесі її експонування. З цією метою, крім того, що запис проводився у

вакуумі, нами додатково була розроблена система просторової стабілізації інтерференційної картини [174].

3.2.1. Система просторової стабілізації інтерференційеої картини.

Принципова схема установки для голографічного запису тривимірної пропускаючої елементарної решітки з системою просторової стабілізації інтерференційної картини показана на Рис.3.5.

Фотодіоди (11, 14) є вхідними датчиками для системи просторової стабілізації інтерференційної картини, яка за принципом негативного зворотного зв’язку забезпечує компенсацію фазових неузгоджень, що виникають у інтерференційних пучках внаслідок вібрації і конвективних потоків. При запису дифракційних решіток без застосування системи стабілізації зриви інтерференційної картини приводять до запису декількох незалежних паразитних решіток, як ефект самодифракції, що у значній мірі погіршує властивості та знижує ДЕ решіток, що записуються.

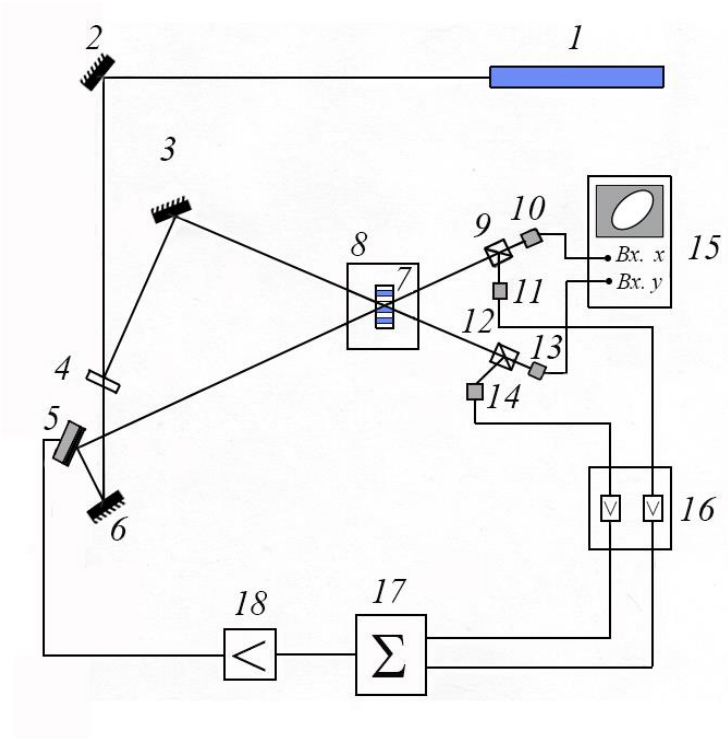

Рис.3.5. Принципова схема установки: 1 – лазер ЛГН-215; 2, 3, 6 – дзеркала; 4 – світлодільник; 5 – дзеркало, що закріплено на п’єзокристалі; 7 – зразок; 8 – піч-термостат, встановлена на поворотному столі; 9, 12 – світлоподільний куб; 10, 11, 13, 14 – фотодіоди; 15 – осцилограф; 16 – диференційний підсилювач; 17 – інтегратор; 18 – високовольтний підсилювач.

Сигнал з фотодіодів (11, 14) подають на диференційний підсилювач (16), з якого підсилений різністний сигнал потрапляє на інтегратор. З інтегратора сигнал відпрацювання, підсилений високовольтним підсилювачем (18), подається на п’єзокераміку з дзеркалом (5), яке змінює оптичний шлях одного з пучків, та забезпечує синфазність записуючих пучків. Принципові схеми блоку стабілізації і диференційного підсилювача описані нами у роботі [175].

Сигнали від фотодіодів (10, 13) потрапляли на осцилограф і забезпечували динамічну візуальну інформацію про оптичні характеристики і ДЕ решіток, що записуються безпосередньо у процесі реєстрації по запропонованій нами методиці, яка буде описана у наступному розділі.

Властивості матеріалів, які використовувались нами для запису (ХСН і ЛГК) добре вивчені, а фотостимульовані зміни коефіцієнтів оптичного поглинання і заломлення, що спостерігаються, описані у багатьох роботах [96]. Однак, фотоіндуковані процеси, які мають місце у періодичному інтерференційному полі при голографічному запису, досліджені недостатньо. Використання ж для аналізу голографічного запису даних, отриманих при однорідному засвіченні зразка не зовсім коректно, так як при цьому зовсім не враховуються процеси дифузії носіїв і точкових дефектів у інтерференційних смугах.

Основною причиною зазначених недоліків є відсутність відповідних принципів вимірювання голографічних характеристик безпосередньо у процесі запису голограм. Тому певний інтерес представляє запропонований нами спосіб, заснований на методі фазомодульованої голографії, яка дозволяє у об’ємних голограмах вимірювати модуляції коефіцієнту поглинання і показника заломлення (амплітудну і фазову компоненти голограми) і їх фазового зсуву відносно записуючої інтерференційної картини. У цьому розділі методика застосовується для аналізу механізмів голографічного запису у матеріалах ХСН і ЛГК.

3.2.2. Методи визначення параметрів тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки.

З багаточисленних робіт присвячених розгляду дифракції світла на тривимірних решітках [5, 176–182], найбільше розповсюдження отримала теорія пов'язаних хвиль, розроблена Хервігом Когельником [182]. Перевага запропонованого їм підходу полягає в тому, що від дозволяє пояснити всі основні властивості об'ємних решіток, отримати як теоретичні, так і чисельні результати, при застосуванні їх до різних типів об'ємних решіток (поглинаючих і непоглинаючих). У зв'язку с цим при розробці методики визначення параметрів пропускаючої тривимірної дифракційної решітки ми також будемо додержуватись теорії пов'язаних хвиль.

Для з'ясування механізму голографічного запису необхідні методи вимірювання, які б, у різні моменти голографічного запису дозволяли встановлювати зміну коефіцієнту поглинання $\Delta\alpha$ і показника заломлення Δn (амплітудної і фазової компонент голограми), а також фазовий зсув просторового розподілення $\Delta\alpha$ і Δn відносно записуючої інтерференційної картини.

Запропоновані раніш методи, які дозволяють вирішити сформульовані вище задачі, можуть бути реалізовані тільки при фазовому запису [184, 185]. У випадку ж амплітудно-фазових решіток роздільне вимірювання амплітудної і фазової модуляцій вдається здійснити лише для когерентного світла з точністю до деякої сталої величини за умови, що під час запису не відбувалось зміни середнього показника заломлення та коефіцієнту поглинання

[186-188]. Важливо також підкреслити, що всі розглянуті методи не дають можливості здійснити спектральні дослідження зміни $\Delta\alpha$ і Δn в решітці, а також встановити зсув решітки відносно інтерференційної картини яка її створила. Тому не вдається з'ясувати, чи відбувається у максимумах інтерференційної картини підвищення або зменшення α і n (інакше, якщо використовувати прийняту у науковій фотографії термінологію – чи є запис решітки негативним або позитивним), а, значить і роль дифузійних процесів у механізмі голографічного запису. Ті ж методи фазомодульованої голографії, які дозволяють це зробити, потребують використання дорогої і складної апаратури [189, 190].

Нами був запропонований спрощений варіант методу фазомодульованої голографії для роздільного визначення амплітудної і фазової модуляцій та їх фазовий зсув при запису амплітудно-фазової решітки, а також метод дослідження спектральних змін $\Delta\alpha$ і Δn в решітці, які позбавлені зазначених вище недоліків [96, 190].

3.2.2.1. Метод роздільного визначення середнього поглинання, амплітудної і фазової модуляцій і їх фазового зсуву при запису тривимірної пропускаючої дифракційної решітки.

При реалізації цього метода у досліджуваному матеріалі відбувається запис решітки двома збіжними когерентними пучками світла довжиною λ з інтенсивністю, яка дорівнює I_0 (Рис 3.6). Тоді, у реєструючому середовищі, в результаті інтерференції, інтенсивність світла $I(x)$ змінюється за законом:

$$I(x) = \frac{I_0}{2}\left[1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right)\right], \qquad (3.1)$$

де d – період інтерференційної картини.

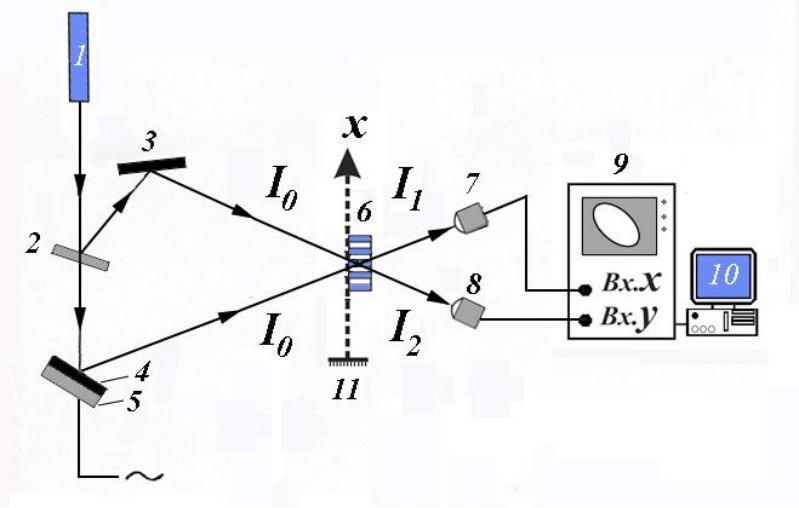

Рис.3.6. Принципова схема установки для визначення амплітудної і фазової модуляцій при запису амплітудно-фазової решітки.

1 – лазер; 2 – світлоподілювач; 3,4 – відбиваюче дзеркало; 5 – п'єзокераміка; 6 – реєструюче середовище; 7, 8 – фотодіоди; 9 – осцилограф; 10 – аналізатор (ЕВМ); 11 – об'єкт, на якому закріплена тривимірна решітка.

Вплив світла з просторовим розподіленням інтенсивності (3.1) приводить до зміни коефіцієнту поглинання α і показника заломлення n реєструючого середовища, просторове розподілення яких описується формулою:

$$\alpha(x) = \overline{\alpha} + \Delta\alpha_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{d} + \Delta\Psi_\alpha\right), \qquad (3.2)$$

$$n(x) = \overline{n} + \Delta n_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{d} + \Delta\Psi_n\right), \qquad (3.3)$$

де $\overline{\alpha}$ і $\overline{n}$ – середні по об'єму зміни коефіцієнтів поглинання і заломлення, $\Delta\alpha_0$, і Δn_0 – амплітуди їх модуляції, $\Delta\Psi_\alpha$ і $\Delta\Psi_n$ – фазові зсуви, відповідно, амплітудної і фазової компонент решітки відносно записуючої інтерференційної картини (3.1).

Для встановлення $\overline{\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, Δn_0 і $\Delta\Psi_\alpha$ і $\Delta\Psi_n$ у процесі запису решітки нами пропонується вимірювати не тільки інтенсивності пучків світла, що пройшли крізь решітку світла I_1 і I_2, але, на відміну від [186, 192], здійснювати також і аналіз залежності I_1 і I_2 від примусово введеного фазового разузгодження $\Delta\varphi$ пучків світла, що формують решітку. Що ж стосується $\overline{n}$, то для всіх реєструючих середовищ виконується співвідношення $n = \overline{n} + \Delta n_0 \approx \overline{n}$ і, отже, $\overline{n} \approx n$.

Розузгоджування $\Delta\varphi$ досягає короткотривалих (у порівнянні з тривалістю запису решітки) змін оптичної довжини шляху одного з променів за рахунок зміщення дзеркала, що відбиває випромінення, та закріплене на п'єзокераміці (Рис.3.6 елементи 4 і 5). У такому випадку загальний фазовий зсув амплітудної і фазової компоненти решітки відносно інтерференційної картини складає $\Delta\Psi_\alpha + \Delta\varphi$ і $\Delta\Psi_n + \Delta\varphi$.

Кожний пучок світла що вийшов з решітки амплітудою B_1 і B_2, формується в результаті інтерференції двох промінів – того, що пройшов, і дифрагованого. Тому

$$B_1 = A_1 exp[-i(\Phi_A - \Delta\varphi)] + S_2 exp(-i\Phi_S), \qquad (3.4)$$

$$B_2 = A_2(-i\Phi_A) + S_1 exp[-i(\Phi_S - \Delta\varphi)], \qquad (3.5)$$

де A_1, A_2, Φ_A і S_1, S_2, Φ_S – амплітуди і фази (Φ_A і Φ_S) пучка, що пройшов крізь решітку і пучка, що дифрагував, відповідно.

З урахуванням відміченої умови рівної інтенсивності падаючих пучків світла і висновків роботи [182] для амплітуди A і S отримаємо:

$$A_1 = A_2 = A = A_0 exp\left(-\frac{\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)\cos(\nu - i\nu_\alpha), \quad (3.6)$$

$$S_1 = S_2 = S = iI_0 exp\left(-\frac{\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)\cos(\nu - i\nu_\alpha). \quad (3.7)$$

Тут L – товщина решітки, θ – кут Брегга, $\nu = \frac{\pi\Delta n_0 L}{\lambda\cos\theta}$, $\nu_\alpha = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2\cos\theta}$.

Підставляючи (3.6) і (3.7) у (3.4) і (3.5) і помножуючи на комплексно пов'язану величину, можна означити інтенсивності I_1 і I_2 пучків світла, що вийшли з решітки:

$$I_1 = B_1 B_1^* = AA^* + SS^* + AS^* exp[-i(\Phi_A - \Phi_S - \Delta\varphi)] + SA^* exp[i(\Phi_A - \Phi_S - \Delta\varphi)];$$

$$I_2 = B_2 B_2^* = AA^* + SS^* + AS^* exp[-i(\Phi_A - \Phi_S + \Delta\varphi)] + SA^* exp[i(\Phi_A - \Phi_S + \Delta\varphi)].$$

Дифрагований пучок формується у результаті відбиття падаючого світла від площин решітки, які мають більшу оптичну густину, тобто у яких $n = \overline{n} + \Delta n_0$. Відомо [192], що у цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і, тобто, $\Phi_A - \Phi_S = \pi$, тоді для I_1 і I_2 остаточно отримаємо:

$$I_1 = I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a\cos\Delta\varphi - \sin 2\nu\sin\Delta\varphi], \quad (3.8)$$

$$I_2 = I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a\cos\Delta\varphi + \sin 2\nu\sin\Delta\varphi], \quad (3.9)$$

Аналогічні вирази для інтенсивностей пучків, що пройшли I_1 і I_2 отримані і у [194, 195] для випадку, коли у процесі запису відбувається зміщення решітки, що реєструється відносно просторово стабільної інтерференційної картини, запис якої проводиться. Таким чином, залежності (3.8) і (3.9) для інтенсивностей пучків, що вийшли з решітки, характерні не тільки при фазовому неузгодженні з пучками, що падають на решітку, але і при зсуві решітки відносно інтерференційної картини, запис якої проводиться.

Розглянемо зараз, яку криву буде описувати кінець вектора I, якщо його проекції на ортогональні вісі Ox и Oy задаються значеннями I_1 і I_2, визначаються формулами (3.8) і (3.9), при зміні фазового неузгодження між падаючими пучками $\Delta\varphi$ від 0 до 2π (передбачається, що зміна фази відбувається за такий проміжок часу, коли решітку можливо рахувати стаціонарною). Для візуального спостереження цієї кривої достатньо сигнали з фотодіодів 7 і 8 (Рис.3.6) подати відповідно до входу x и y осцилографу або двохкоординатного самописця. Як виходить з (3.8) і (3.9), при різниці фаз $\Delta\varphi = 0, \pi$ і 2π ітенсивність I_1 і I_2 рівні між собою незалежно від співвідношення амплітудного (ν_α) і фазового (ν) вкладу у дифракцію. Тому в цьому випадку кінець вектора I завжди знаходиться на прямій OO_1, що проходить через початок координат під кутом 45° (Рис.3.7). При $\Delta\varphi = 0$ або 2π величина I мінімальна (кінцю вектора I відповідає точка 1 на прямій OO_1), а при $\Delta\varphi = \pi$ – максимальна (кінцю вектора I відповідає точка 2 на прямій OO_1, Рис.3.7).

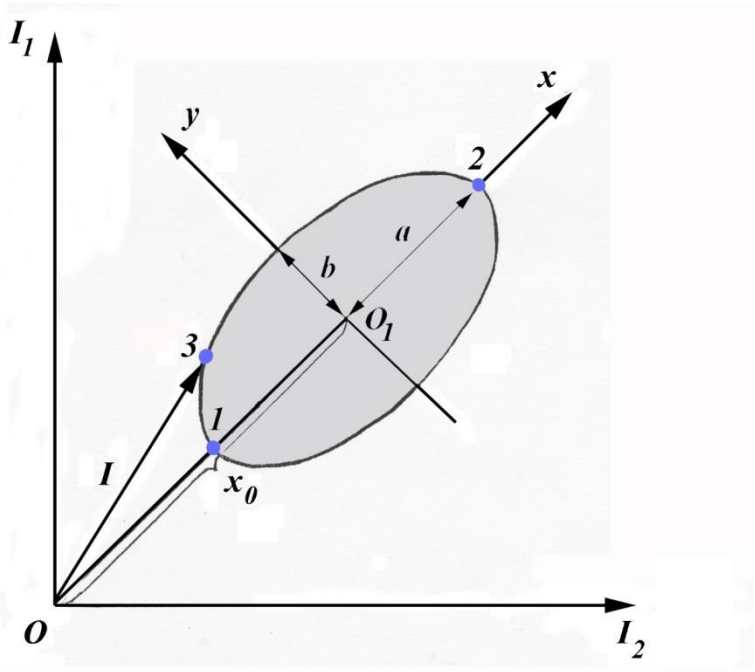

Рис.3.7. Траєкторія, яку описує кінець вектору I при зміні фазового неузгодження $\Delta\varphi$ між пучками, що записують від 0 до 2π.

Якщо перейти до системи координат, у якої вісь Ox співпадає з прямою OO_1, а її початок зміщений відносно точки O (Рис.3.7) на відрізок $OO_1 = x_0$:

$$x_0 = \sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) ch2\nu_\alpha, \tag{3.10}$$

тоді

$$\begin{aligned} x &= -\sqrt{2} I_0 exp\left(-\tfrac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) ch2\nu_\alpha \cos\Delta\varphi\,, \\ y &= -\sqrt{2} I_0 exp\left(-\tfrac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin\Delta\varphi\,. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Звідси, виключаючи аргумент $\Delta\varphi$, отримаємо траєкторію, яку описує кінець вектору I, та являє собою еліпс.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1, \tag{3.12}$$

де

$$a = \sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) ch2\nu_\alpha; \qquad (3.13)$$

$$b = \sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu. \qquad (3.14)$$

Визначивши для еліпсу величини напіввісей a і b, а також величину зсуву його центру від початку координат x_0 (Рис.3.7), можливо встановити роздільно величини як амплітудної і фазової модуляції, так і середнє значення поглинання решітки $\overline{\alpha}L$. З рівнянь (3.10) і (3.13) маємо: $th2\nu_\alpha = \frac{a}{x_0}$, звідси

$$\nu_\alpha = \frac{1}{2} arcth \frac{a}{x_0}. \qquad (3.15)$$

Відповідно, для фазового вкладу і середнього поглинання з рівнянь (3.10), (3.11) і (3.14) отримаємо:

$$\sin 2\nu = \frac{b}{\sqrt{x_0^2 - a}};$$

$$\nu = \frac{\pi}{2} m + (-1)^m \frac{1}{2} arc \sin\left(\frac{b}{\sqrt{x_0^2 - a}}\right); \qquad (3.16)$$

де $m = 1, 2, \ldots$

$$exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right) = \sqrt{\frac{x_0^2 - a}{2I_0^2}};$$

$$\overline{\alpha}L = \frac{1}{2}\cos\theta \, ln \sqrt{\frac{2I_0^2}{x_0^2 - a^2}}. \qquad (3.17)$$

Оскільки величина напіввісі a пропорційна величині амплітудної, а піввісі b – фазової модуляції, то у випадку чисто фазового запису ($\nu_\alpha = 0$ і, відповідно, $\alpha = 0$) еліпс перетворюється

у пряму, паралельну осі Oy і проходить крізь точку O_1, а при чисто амплітудному запису ($\nu = 0$ і, відповідно, $b = 0$ при $m = 0$) – у пряму, спрямовану по осі Ox. У випадку ж амплітудно-фазового запису форма еліпсу (витягнутого уздовж осі Ox або Oy) залежить від вкладу амплітудної або фазової модуляції. Таким чином, тільки по виду еліпсу, без додаткових розрахунків, можливо якісно оцінити співвідношення указаних модуляцій безпосередньо у процесі реєстрації решітки [190].

Як відмічалося вище, залежності (3.8) і (3.9) справедливі також і в тому випадку, коли фазова неузгодженість $\Delta\varphi$ утворюється в результаті зсуву записаної решітки відносно інтерференційної картини, яка її створює. Тому, якщо у процесі запису відбувається указаний зсув, то кінець вектору I з проекціями I_1 і I_2 буде описувати еліпс, який задається рівняннями (3.12) – (3.14). Розглянемо тепер деякі окремі випадки:

1. Кінець вектору I знаходиться на прямій OO_1 і не змінює положення при запису. Це відповідає умові $\Delta\varphi = 0$ або $\Delta\varphi = \pi$. При виконанні першої умови значення I_1 і I_2 мінімальні (кінцю вектора I відповідає точка 1 на прямій OO_1), решітка не зміщена відносно записуючої її дифракційної картини і, значить, запис є синфазним (негативним). У випадку ж $\Delta\varphi = \pi$ інтенсивності I_1 і I_2 максимальні (кінець вектору I відповідає точці 2 на прямій OO_1), решітка зміщена відносно записуючої її картини, а запис є протифазним (позитивним). Оскільки як при позитивному, так і негативному записі, кінець вектору I знаходиться на прямій OO_1, то для встановлення характеру запису необхідно провести додаткові вимірювання,

пов’язані зі з’ясуванням залежності I від примусової фазової неузгодженості між падаючими пучками. Якщо при таких вимірюваннях, коли кінець вектору I описує еліпс, відбувається збільшення проекції I на вісь Ox, значить, первинне значення I було мінімальним, а запис – негативним. Якщо ж, навпаки, при розглянутому вимірюванні проекція I на вісь x зменшується, то, значить, первинне значення I максимальне, а запис – позитивний.

2. Кінцю вектора I відповідає деяка точка на площині xOy, не співпадаюча з точками 1 і 2 (наприклад, точка 3 на Рис.3.7). Це відповідає випадку $0 < |\Delta\varphi| < 2\pi$. Ґрунтуючись на описаних вище міркуваннях і прийомах вимірювання, по положенню цієї точки на еліпсі і її зміщенню при примусовій фазовій неузгодженості можливо для любого моменту запису зазначити величину зміщення амплітудної і фазової компонент решітки відносно інтерференційної картини, що її створює.

З’ясуємо тепер середньоквадратичну помилку визначення ν, ν_a і $\overline{\alpha}L$.

Оскільки величина a, b і x_0 одного порядку, то природно припустити, що відносні похибки їх вимірювання однакові:

$$\frac{\Delta x_0}{x_0} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b} = \Omega.$$

В цьому випадку з урахуванням виразів (3.15), (3.16) і (3.17) для середньоквадратичної помилки величин , ν_a і $\overline{\alpha}L$ отримаємо:

$$\Delta\nu_\alpha = \frac{\Omega}{2\sqrt{2}} sh4\nu_\alpha; \qquad (3.18)$$

$$\Delta\nu = \frac{\Omega}{2}\sqrt{1+\frac{1+th^4 2\nu_\alpha}{(1-th^2 2\nu_\alpha)^2}}\,tg2\nu; \qquad (3.18,a)$$

$$\Delta(\overline{\alpha}L) = \frac{\Omega\cos\theta}{2}\sqrt{1+\frac{1+th^4 2\nu_\alpha}{(1-th^2 2\nu_\alpha)^2}}. \qquad (3.19)$$

Відповідні залежності для відносних похибок $\frac{1}{\Omega}\frac{\Delta\nu_a}{\nu_a}$, $\frac{1}{\Omega}\frac{\Delta\nu}{\nu}$ і $\frac{1}{\Omega}\frac{\Delta(\overline{\alpha}L)}{(\overline{\alpha}L)}$ приведені на Рис.3.8.

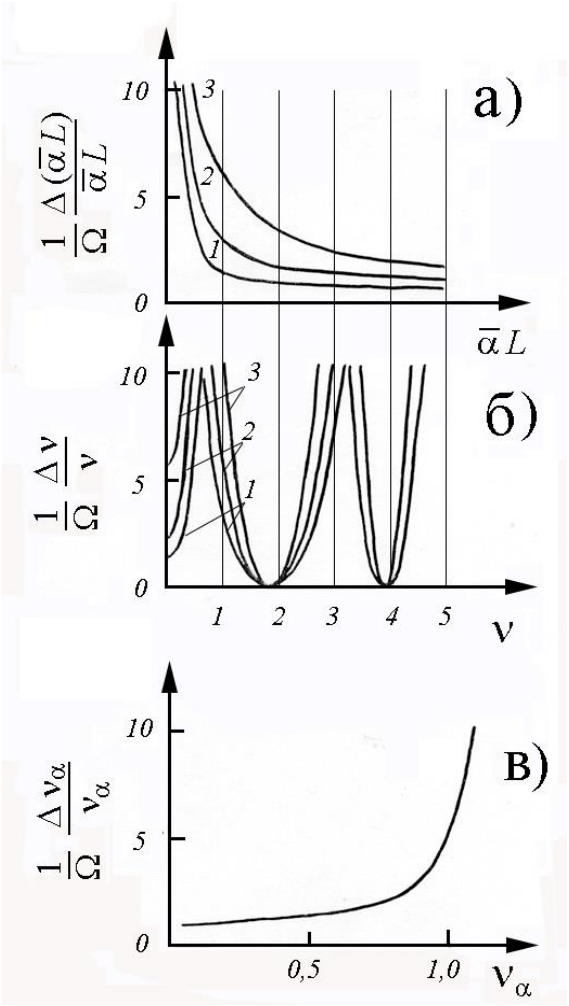

Рис.3.8. Визначення за формулами (3.15), (3.16) і (3.17) у об’ємної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки відносної похибки: *а*) середнього поглинання; *б*) коефіцієнту фазової модуляції; *в*) коефіцієнту амплітудної модуляції.

З Рис.3.8 видно, що в значній області значень ν, ν_a і $\overline{\alpha}L$ похибка їх визначення ненабагато перевищує похибку прямих вимірювань. Для значень же $\nu_a > 1$, $\overline{\alpha}L \approx 0$ і $\nu = \frac{\pi}{4}m$, де $m = 0, 1, 2, \ldots$ як походить з (3.18), (3.18, *a*) і (3.19) помилка визначення їх дуже велика і ці значення з вимірювання слід вилучити.

3.2.2.2. Метод визначення спектральної зміни середнього поглинання, амплітудної і фазової модуляції тривимірної пропускаючої дифракційної решітки.

Для розробки роздільного визначення середнього поглинання $\overline{\alpha}L$, амплітудної ν_α і фазової ν модуляцій в решітці, яке дозволяє отримати ці параметри у широкому спектральному діапазоні без використання когерентного світла, слід записати інтенсивності I_1 і I_2 (Рис.3.6), тоді, коли на вже записану решітку падає один світловий пучок інтенсивністю I_0 (наприклад, відбитий дзеркалом 3). В цьому випадку I_1 стає інтенсивністю світла $I_Д$, що дифрагувало на решітці, а I_2 –світла, що пройшло, і відповідно до [182, 190], вони задаються виразами:

$$\frac{I_Д}{I_0} = I_S = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)\frac{v^2 + v_a^2}{a}[sin^2\Phi + sh^2 f], \qquad (3.20)$$

$$\frac{I_П}{I_0} = I_R = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)\left[cos^2\Phi + sh^2 f + \frac{\xi}{a}(\Phi sh2f - f sin2\Phi) + \frac{\xi}{a}(sin^2\Phi + sh^2 f)\right], \qquad (3.21)$$

де $\nu = \frac{\pi\Delta n_0 L}{\lambda\cos\theta}$; $\nu_a = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2\cos\theta}$; $\Phi = \frac{\sqrt{\xi + v^2 - v_a^2 + a}}{\sqrt{2}}$; $f = \frac{\sqrt{\xi - v^2 + v_a^2 + a}}{\sqrt{2}}$;

$$a = \sqrt{(\xi^2 + \nu^2 - \nu_\alpha^2)^2 + 4\nu^2\nu_\alpha^2};\ \xi = \frac{2\pi L \sin\theta}{\lambda}\delta,\ \delta = \theta' - \theta,$$

де θ' – величина кута, під яким на решітку падає світло, θ – кут Брегга.

Аналізуючи вираз (3.21), слід відмітити, що при одночасній наявності амплітудної і фазової модуляцій, завдяки присутності у виразі (3.21) члена, пропорційного ξ, залежність $I_R(\xi)$ стає асиметричною відносно кута Брегга θ (Розділ 4, Рис.4.13). Цей ефект є відмінною особливістю амплітудно-фазової решітки і свідчить про те, що дифракція на таких решітках потребує окремого самостійного розгляду. Оскільки особливий характер дифракції може представляти не тільки науковий, а і практичний інтерес, наприклад, для створення оптичних елементів, в основу яких покладено асиметрична кутова залежність $I_R(\xi)$ [96].

З рівняння (3.21) слідує також, що якщо промінь, який падає на решітку, відхилиться на достатній кут δ_0, коли відсутній промінь, що дифрагує (причому, умова $\delta_0 \ll \theta$ залишається в силі), то для інтенсивності $I_R(\lambda, \delta_0)$ світла з довжиною хвилі λ, що пройшло, маємо:

$$I_R(\lambda, \delta_0) = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right). \qquad (3.22)$$

Звідси виходить, що при вимірюванні, інтенсивності $I_R(\lambda, \delta_0)$, на різних довжинах хвиль λ, та, якщо знати, L, можливо встановити спектральну залежність середнього поглинання решітки:

$$\overline{\alpha} = \frac{1}{2L}\cos\theta \cdot \ln\left(\frac{1}{I_R(\lambda, \delta_0)}\right). \qquad (3.23)$$

Крім цього, для бреггівского опромінення $\xi = 0$, запишемо формули (3.20) і (3.21):

$$I_S(\theta) = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[sin^2 v + sh^2 v_a], \qquad (3.24)$$

$$I_R(\theta) = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[cos^2 v + sh^2 v_a]. \qquad (3.25)$$

Зараз, комбінуючи рівняння (3.22), (3.24) і (3.25), можливо відокремити амплітудну і фазову складові у дифракції:

$$\frac{I_R(\theta) + I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)} = 1 + 2sh^2 v_a = ch2v_a.$$

Звідси

$$v_a = \frac{1}{2} arcch\left[\frac{I_R(\theta) + I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)}\right], \qquad (3.26)$$

$$v = \frac{1}{2} arccos\left[\frac{I_R(\theta) - I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)}\right]. \qquad (3.27)$$

Таким чином, вимірявши інтенсивність пучка $I_R(\lambda, \theta)$, що пройшов, і пучка $I_S(\lambda, \theta)$, що дифрагував, при освітленні решітки монохроматичним світлом під кутом Брегга і інтенсивність небреггівського пучка $I_R(\lambda, \delta_0)$, що пройшов, для різних довжин хвиль і, якщо знати, θ, і L, тим самим з урахуванням того, що $v = \frac{\pi \Delta n_0 L}{\lambda \cos\theta}$; $v_a = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2\cos\theta}$, отримаємо шукану спектральну залежність $\Delta\alpha_0$ і Δn_0 [239, 251]:

$$\Delta\alpha_0 = \frac{2\cos\theta}{2L} arcch\left[\frac{I_R(\lambda, \theta) + I_S(\lambda, \theta)}{I_R(\lambda, \delta_0)}\right], \qquad (3.28)$$

$$\Delta n_0 = \frac{\lambda\cos\theta}{2\pi L} arccos\left[\frac{I_R(\lambda, \theta) - I_S(\lambda, \theta)}{I_R(\lambda, \delta_0)}\right]. \qquad (3.29)$$

Наступними дуже важливими характеристиками тривимірної решітки є її ефективна товщина L, кутова і спектральна селективності.

3.2.2.3. Методи визначення ефективної товщини і спектральної селективності тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки.

Кутова селективність означується тим, як швидко дифракційна ефективність (ДЕ) решітки спадає до нуля при відхиленні кута падіння від кута Брегга (Рис.3.3). Її числове значення можливо задавати, наприклад, величиною δ_0, при якому ДЕ решітки мінімальна, тоді вимірявши для решітки параметр δ_0, можливо по цьому значенню визначити також і ефективну товщину решітки L.

Цей параметр має доволі велике значення, оскільки ефективна товщина решітки не завжди відповідає товщині реєструючого матеріалу, в якому ця решітка записана. Для визначення L необхідно використати залежність дифракційної ефективності решітки $\eta = \frac{I_Д}{I_0} = I_S(100\%)$ від величини кута $\delta = \theta' - \theta$, де θ' - величина кута, під яким світло падає на решітку, θ – кут Брегга. Освітлення відбувається плоскою хвилею з довжиною λ, яка задовільнює умові Брегга : $\lambda = \frac{d}{2\sin\theta}$, де d – період решітки. Відповідно [182, 190, 251] ця залежність визначається виразом (3.20),

$$\eta = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)\frac{v^2 + v_a^2}{a}[sin^2\Phi + sh^2 f],$$

з якого слідує, що за умови, коли $\sin\Phi(\delta_0) = 0$ або $\Phi(\delta_0) = \pi$, то ДЕ досягає мінімального значення. Звідси після нескладних перетворень отримаємо:

$$\xi = \frac{2\pi\delta_0 \sin\theta}{\lambda} L = \sqrt{\pi^2 + \nu_\alpha^2 - \nu^2\nu_\alpha^2 - \nu^2}$$
$$L = \frac{\lambda}{2\pi\delta_0 \sin\theta}\sqrt{\pi^2 + \nu_\alpha^2 - \nu^2\nu_\alpha^2 - \nu^2} \qquad (3.30)$$

Або при використанні умови Брегга $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, маємо

$$L = \frac{d}{\pi\delta_0}\sqrt{\pi^2 + \nu_\alpha^2 - \nu^2\nu_\alpha^2 - \nu^2}, \qquad (3.31)$$

де d – період решітки.

Всі параметри, що стоять у правій частині виразу (3.31), піддаються незалежному вимірюванню.

Для оцінки спектральної селективності решітки можливо використати слідуючи міркування. При освітленні решітки плоскою хвилею з довжиною λ, що задовольняє закону Брегга ($\delta = 0$), то, як слідує з (3.20), решітка має максимальну ДЕ:

$$\eta = exp\left(-\frac{2\overline{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[sin^2\nu + sh^2\nu_a].$$

Нехай зараз довжина хвилі, що падає на решітку, стає рівною $\lambda + \Delta\lambda$, де $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \ll 1$. Максимальна ДЕ зараз спостерігається при освітленні не під кутом Брегга θ, а під новим кутом $\theta' = \theta + \delta$. Якщо ми, як і раніше, будемо освітлювати решітку під вихідним кутом $\theta = \theta' - \delta$, то ДЕ зменшується, оскільки тепер кут θ відмінний від бреггівського θ' кута на $-\delta$. Криві кутової селективності (Рис.3.3) симетричні відносно δ, так що, якщо знати

δ, ми можемо визначити зменшення ДЕ, що співпадає з $\pm\delta$. Величину δ можливо виразити через $\Delta\lambda$, ввівши у закон Брегга нові бреггівськи параметри $\theta + \delta$ і $\lambda + \Delta\lambda$; $2\pi d \sin(\theta + \delta) = \lambda + \Delta\lambda$.

Вважаючи, що $\sin\delta \approx \delta$ і $\cos\delta \approx 1$, отримаємо

$$\delta \approx \frac{\Delta\lambda}{\lambda} tg\theta. \qquad (3.32)$$

Як вже було сказано, ДЕ має мінімум при $\delta = \delta_0$, величина, яка доволі просто визначається з кутової селективності решітки (Рис.3.3). Якщо підставити δ_0 у (3.32), приходимо до наближеного співвідношення для спектральної селективності решітки:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\delta_0}{tg\theta} = \delta_0 ctg\theta. \qquad (3.33)$$

Тут відхилення на $\Delta\lambda$ відповідає зменшенню ДЕ практично до нуля.

В завершення необхідно відмітити, що середовище у якому двома плоскими хвилями записується елементарна решітка, не завжди є лінійним (тобто амплітудні і фазові зміни у матеріалі лінійно залежать від експозиції [196]). Це приводить до того, що профіль записаної решітки не є суворо синусоїдальним [197, 198]. Про це можливо судити, наприклад, за наявністю дифракційних максимумів при освітленні такої решітки під кутом, кратним бреггівському. Для такої решітки її коефіцієнт поглинання і показник заломлення можуть бути розкладені у ряд Фур'є за косинусами $\alpha(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \Delta\alpha_m \cos 4\pi m x$ і $n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \Delta n_m \cos 4\pi m x$, що еквівалентно існуванню набору елементарних решіток з кратними просторовими частотами.

Завдяки високій кутовій селективності решітки взаємним впливом гармонік можливо знехтувати і для визначення амплітуди m-ної гармоніки $\Delta\alpha_m$ і Δn_m.

Таким чином, з приведеного розгляду виходить, що всі параметри решітки піддаються роздільному вимірюванню і дозволять цілеспрямовано регулювати процес запису у реєструючому середовищі, якщо відомі фотохімічні процеси, відповідальні за зміну цих параметрів в решітці.

3.2.3. Голографічний запис у монолітних ХСН складу *As-S*.

Як випливає з попереднього розділу, фотоіндуковані зміни оптичних констант у ХСН обумовлені різними процесами у області низьких (T < 20°C) і високих температур. Для низькотемпературного процесу характерно явище фотопотемніння в результаті створення власних дефектів внаслідок автолокалізації екситонів [162, 199] і зміни їх зарядового стану після захоплення їми нерівноважних носіїв заряду [163]. В області ж високих температур крім фотопотемніння спостерігається також і явище фотопросвітлення [70, 77, 200], яке викликано процесом «заліковування» власних дефектів (реакція (2.61), Рис.2.21). Крім того, при підвищених температурах в результаті неоднорідного фотозбудження, яке має місце при голографічному запису, можливі процеси дифузії не тільки нерівноважних дірок і електронів, але і точкових дефектів. Все це повинно приводити до суттєвої відміни механізмів високотемпературного і низькотемпературного голографічного запису тривимірної решітки у ХСН.

Як показали проведені нами дослідження [201, 202], для високотемпературного голографічного запису і вимірювання фотопровідності у системі *As-S* існує повна аналогія їх залежностей від температури експозиції, температурної обробки і ін. Так, для As_2S_3 голографічний запис помітно проявляється при $T > 100°$ С. З підвищенням температури дифракційна чутливість підвищується і при $T \approx 170°$С (відповідає температурі розм'якшення матеріалу T_g) досягає максимуму (Рис.3.9, крива 1) [67]. В цій ж області температур спостерігається і максимум фотопровідності даного матеріалу (Рис.2.9). Енергія активації фотопровідності при температурах нижче T_{max} на лінійній ділянці залежності $lg(\Delta\sigma)$ (Рис.2.12, крива 1) складає 0,4 eB і співпадає з енергією активації дифракційної чутливості. З порушенням стехіометрії сполук у бік надлишку сірки, положення високотемпературного максимум зміщується у до більш низьких температур і визначається температурою розм'якшення матеріалу T_g (Рис.2.12). Відповідно спостерігається зміщення максимуму дифракційної чутливості (Рис.3.9, крива 2).

На дифракційну чутливість нестехіометричних складів з надлишком сірки, аналогічно, як і на фотоелектрічні властивості, суттєво впливає попередня температурна обробка. Після відпалу зразка при температурі розм'якшення матеріалу максимум дифракційної чутливості зміщується у область низьких температур (Рис.3.9, крива 3) і спостерігається при температурі біля 60° С, яка відповідає температурі, при якій має місце максимум стрибкової фотопровідності в цих сполуках (див. Розділ 2.2).

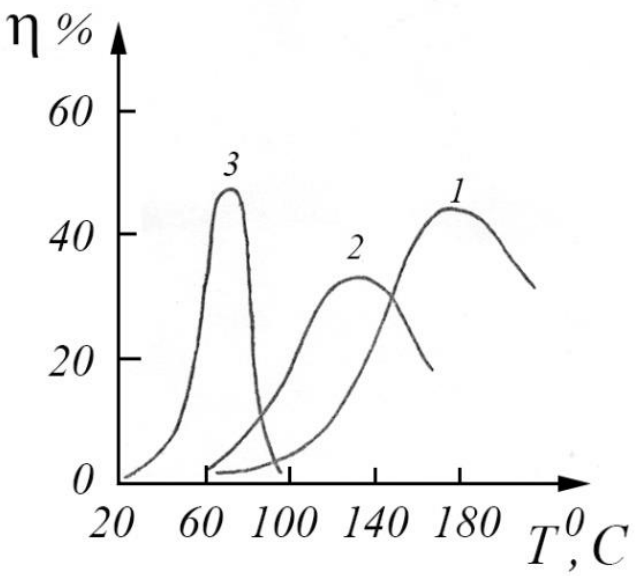

Рис.3.9. Залежність ДЕ елементарних решіток, що записані при одній і тій же енергії поглинання, від температури підігріву пластин As_2S_3 (1) і $As_{25}S_{75}$ (2, 3).

2 – до термічного відпалу;

3 – після термічного відпалу при $T \approx 150°$ С на протязі 15 *хв*.

Амплітудне значення дифракційної чутливості в області максимуму зростає з ростом вмістом сірки в зразку, при цьому положення максимуму практично не залежить від складу матеріалу у межах від $As_{30}S_{70}$ до $As_{15}S_{85}$ [78].

Така кореляція залежності фотопровідності і дифракційної чутливості показує, що структурно-хімічні перетворення у *As-S*, які відповідають за високотемпературний голографічний запис, зініційовані генерованими світлом вільними нерівноважними зарядами, а не екситонами, як це має місце при низьких температурах [162, 199].

Розглянемо тепер високотемпературні процеси, які можуть відбуватися у системі *As-S*, коли фотоструктуровані перетворення можуть бути зініційовані тільки вільними носіями і при умові неоднорідності фотозбудження, яке для голографічного запису змінюється за законом (3.1):

$$I(x) = \frac{I_0}{2}\left[1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right)\right],$$

де d – період інтерференційної картини.

Опис цього процесу буде відбуватися у рамках моделі *D*-центрів з урахуванням того, що система *As-S* є напівпровідником *p*-типу і тому мігрувати можуть тільки дірки (див. Розділ 2). Під дією світла He-Ne лазеру дірки з рівней D^+ центрів переходять у валентну зону в результаті реакції

$$D^+ + hv \rightarrow D^0 + e^+. \qquad (3.34)$$

Вільна дірка e^+, захоплюється на рівні D^-–центрів, перетворюється у електрично нейтральний полярон (D^0 центр) і, якщо температура достатньо висока (для системи *As-S* $T \geq 100$°C), дірка може викидатися з утворених D^0 центрів до дозволеної зони:

$$D^0 \leftrightarrow D^- + e^+. \qquad (3.35)$$

Крім того, дірки можуть захоплюватися на D^0 центри, створюючи D^+ центри, термічний викид з яких утруднено, так як рівні D^+ центрів розташовані далі від валентної зони, ніж рівні D^0 центрів (Рис.2.4):

$$D^0 + e^+ \leftrightarrow D^+. \qquad (3.36)$$

В стаціонарних умовах переходам (3.34) – (3.36) відповідає система рівнянь

$$[I(x)q_+ + W_+]N_+ = p\gamma_p^0 N_0, \quad (3.37)$$

$$W_0 N_0 = p\gamma_p^- N_-. \quad (3.38)$$

Тут $W_0 = N_V \gamma_p^- exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ і $W_+ = N_V \gamma_p^0 exp\left(-\frac{2E_{V_0}+U}{2kT}\right)$ – темп термічного викиду дірок з D^0 і D^+ центрів у валентну зону, відповідно, (Рис.2.7), N_V – густина станів на краю рухливості у валентній зоні, γ_p^0, γ_p^- – коефіцієнт захоплення дірок на D^0 і D^- центри, відповідно, p – концентрація дірок у валентній зоні, q_+ – переріз реакції (3.34).

Зауважимо, що у принципі треба враховувати і тунельні спарювання поляронів $2D_2^0 \to D^+ + D^-$ зі створенням позитивно (D^+) і негативно (D^-) заряджених поляронів (біполяронів). Однак в роботі [87] показано, що, якщо існує квазірівновага процесів захоплення і викиду (3.35), то, при врахуванні тунельного спарювання, це приводить просто до перенормуванняя коефіцієнту γ_p^0 у рівнянні (3.28). Спочатку знехтуємо дифузійним розтіканням дірок і D^0 центрів. Тоді з урахуванням того, що умова локальної електронейтральності має вигляд $N_+ = N_- \approx \frac{N}{2}$, з рівнянь (3.37) і (3.38) отримаємо

$$p(x) = \left[\frac{(I(x)q_+ + W_+)W_0}{\gamma_p^0 \gamma_p^-}\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.39)$$

$$N_0(x) = N\left[\frac{\gamma_p^-(I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_p^0 W_0}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.40)$$

Просторова неоднорідність розподілення D^0 центрів (3.40) зумовлює формування незміщеної по фазі відносно розподілення

інтенсивності (3.1) динамічної поляронної решітки, яка навіть при кімнатній температурі після припинення випромінювання в результаті реакції $2D_2^0 \rightarrow D^+ + D^-$ (див. Розділ 2) затирається, а вирази (3.39) і (3.40) при $I(x) = 0$ перетворюються у рівняння (2.13) і (2.7), визначають однорідне розподілення темнової термічної рівноважної концентрації дірок і D^0 центрів.

Стійку після припинення випромінювання (стаціонарну) решітку можливо отримати, якщо при температурі запису відбувається процес «заліковування» дефектів, стимульованих випромінюванням у результаті реакції

$$D^+ + D^- + hv + kT \rightarrow 2D_2^0 + kT \rightarrow D^+ + D^-. \qquad (3.41)$$

Тут D_2^0 відповідає стану атомів з нормальною конфігурацією зв'язків. Для визначення просторової неоднорідності розподілення дефектів $N(x)$, яка викликана цими реакціями, використаємо конфігураційно-координатну діаграму, що представлено на Рис.2.22 і проаналізовано у Розділі 2.3.4. В стаціонарних умовах переходам (3.41) відповідає система рівнянь

$$W_{13}N_1 = W_{21}N_0 + W_{31}N, \qquad (3.42)$$

$$N_1 + N_0 + N = N_2, \qquad (3.43)$$

де N_1, N_0 і N концентрації D_2^0, D^0 і $(D^+ + D^-)$ центрів відповідно; N_2 – сумарна концентрація атомів, що беруть участь у переходах (концентрація атомів халькогену);

$$W_{13} \sim exp\left(-\frac{\omega_{13}}{kT}\right);\ W_{21} \sim exp\left(-\frac{\omega_{21}}{kT}\right);\ W_{31} \sim exp\left(-\frac{\omega_{31}}{kT}\right)$$

ймовірність теплових переходів між станами $2D_2^0 \rightarrow D^+ + D^-$, $2D^0 \rightarrow 2D_2^0$ і $D^+ + D^- \rightarrow 2D_2^0$, відповідно.

Якщо підставити у (3.42) і (3.43) N_0 з (3.40), отримаємо

$$N(x) = N_2 \frac{W_{13}}{\left\{(W_{13} + W_{31}) + (W_{13} + W_{21})\left[\frac{\gamma_p^-(I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_p^0 W_0}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}}. \quad (3.44)$$

З (3.44) слідує, що просторова неоднорідність у розподіленні дефектів, викликана реакцією (3.41), приводить до створення «дефектної» решітки, яка зміщена на π відносно розподілення інтенсивності записуючого світла (3.1) ($N(x)$ більше у вузлах) і процес її створення супроводжується стиранням поляронної решітки.

Після припинення опромінення «дефектна» решітка затирається в результаті термічно активованих переходів $W_{13}(N_2 - N) \approx W_{13}N_2 \leftrightarrow W_{13}N$, що потребує доволі великих енергій активації $\omega_{13} - \omega_{31} \approx 0{,}6\, eB$, і тому може відбуватися тільки при високих температурах. При низьких температурах ($T < 120$°C), коли реакція (3.41) термічно не стимулюється, ця решітка стабільна і допускає недеструктивне зчитування не тільки світлом з області прозорості, а і записуючим світлом з області власного поглинання.

Розглянемо тепер, які зміни у розподіленні дефектів буде викликати міграція дірок і D^0 центрів. Просторова неоднорідність розподілення дірок (3.39) зумовлює їх дифузію, яка приводить до порушення локальної електронейтральності і виникнення електричного поля, напруженість якого $E(x)$. Перерозподілення дірок припиняється, коли дифузійний струм компенсується дрейфовим

$$-e^- Д\Delta p = e^- \mu_p p(x) E(x). \quad (3.45)$$

Коефіцієнт дифузії дірок Д і їх рухливість μ_p пов'язані співвідношенням Ейнштейна $Д = \frac{\mu_p kT}{e^-}$. Електричне поле $E(x)$ з'являється через перевагу станів D^- у більш освітлені частини і станів D^+ у менш освітлені. Тому рівняння Пуассона має вид

$$div(\varepsilon_0 \varepsilon\, E) = e^-(N_- - N_+). \qquad (3.46)$$

Рішення цих рівнянь було виконано у [361] і для $\Delta N = N_- - N_+$ отримано

$$\Delta N = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 I_0 q_+ \cos\frac{2\pi}{d}x\left[I_0 q_+\left(\cos\frac{2\pi}{d}x + \sin\frac{2\pi}{d}x + 1\right) + 2W_+\right]}{2e^2[I(x)q_+ + 2W_+]^2}. \qquad (3.47)$$

Величина ΔN є біполяронною решіткою [203] і, як слідує з (3.47), вона не зміщена відносно розподілення інтенсивності (3.1), решітки, що її формує. Після припинення опромінення величина енергії активації стирання решітки визначається термічним викидом дірок з D^+-центрів і складає $E_{V_0} + \frac{U}{2}$, а за оцінками ХСН різних складів рівна від 1 *eB* до 1,2 *eB* (див. Розділ 2). Недеструктивне зчитування біполярної решітки можливо світлом, яке не приводить до виникнення фотоструму, обумовленого нерівноважними дірками. Таким умовам у достатній мірі задовольняє світло з інфрачервоної (ІЧ) області спектру ($\lambda > 650$ нм). Світло ж з області власного поглинання ($\lambda < 650$ нм, Рис.2.18) створює фотострум, який приводить до порівняно швидкого стирання решітки. Таким чином, будучи термічно стабільною, біполяронна решітка у ХСН складу *As-S* нестійка до оптичного зчитування світлом з області власного поглинання.

Зовсім інша ситуація спостерігається, якщо у дифузії приймають участь D^0 центри. Дифузія D^+ і D^- центрів нами не розглядається, так як для їх дифузії треба доволі велика термічна енергія активації (приблизно 1,5 eB). Вона інтенсивно відбувається при температурах близьких до температури розм'якшення матеріалу T_g і може забезпечити лише затирання решітки. Для дифузії D^0 центрів потребується значно менша термічна енергія активації і тому при температурах запису, менших T_g, формування решітки буде визначатися в основному дифузією D^0 центрів. На відміну від дірок, D^0 центри нейтральні і їх дифузія, викликана неоднорідністю розподілення (3.40) не приводить до порушення локальної електронейтральності і виникнення електричного поля, що забезпечує компенсацію дифузійного струму дрейфовим.

У цьому випадку дифузія D^0 центрів буде відбуватися до того часу, поки їх концентрації не стає однаковою у всьому об'ємі зразка $N_0(x) = const = N_{0_{\text{ст}}}$. Встановлення однорідного розподілення $N_{0_{\text{ст}}}$ призведе до порушення однорідності в розподіленні дефектів $N(x) = const$. Це пов'язано з тим, що зміна темпу оптичної генерації D^0 центрів (3.34) через неоднорідності фотозбудження (3.1) повинна компенсуватися зміною темпу їх термічного створення, а це можливо, якщо у цій області відбувається зміна концентрації дефектів N. Просторове розподілення дефектів $N(x)$, необхідне для підтримки концентрації D^0-центрів однакового у всьому об'ємі зразку при наявності неоднорідності оптичної генерації D^0 центрів, можливо визначити,

якщо у формулу (3.40) підставити концентрацію D^0–центрів $N_{0_{ст}}$, яка встановлюється в результаті дифузії.

Розподілення (3.48), так же, як і (3.44), створює «дефектну» решітку, зміщену на π відносно (3.1), і процес її створення супроводжується стиранням поляронної решітки. При температурах T<120°C, коли реакція (3.36) термічно не стимулюється, ця решітка, як і (3.44), термічно і оптично стійка. Відрізняються ці решітки тільки механізмом їх утворенням.

Просторова неоднорідність у розподіленні дефектів (3.40), (3.44), (3.47) і (3.48) приводить до модуляції коефіцієнту поглинання α і показника заломлення $n = \sqrt{\varepsilon}$. За край власного поглинання у системах *As-S* відповідальні переходи типу (3.35) «рівень-зона» (див. Розділ 2.2.1). Отже, амплітудний компонент у області краю власного поглинання пов’язаний з просторовим розподіленням поглинаючих D-центрів і модуляція локальної зміни коефіцієнту поглинання, викликана неоднорідністю їх розподілення (див. розділ 2.3.4), має вид:

$$\Delta\alpha(x) = \left(q_0 - \frac{q_+ + q_-}{2}\right) N_0(x) + \frac{q_+ + q_-}{2}(N(x) - N_T) + (q_- - q_+)\Delta N(x). \quad (3.49)$$

Тут N_T – термічно рівноважна концентрація D центрів, яку можливо визначити з (3.44) при умові, що $I(x) = 0$; q – переріз захоплення фотону D центром у зарядовому стані, з відповідним нижнім індексом ($q_0 > q_- > q_+$).

Фазовий компонент, пов'язаний зі зміною відносної діелектричної проникності ε, зумовлена поляризованістю (P_+, P_- и

P_0) позитивно (D^+) і негативно (D^-) заряджених поляронів, а також електрично нейтрального полярону (D^0), відповідно.

$$\Delta\varepsilon(x) = \left(P_0 - \frac{P_+ + P_-}{2}\right) N_0(x) + \frac{P_+ + P_-}{2}(N(x) - N_T) + (P_- - P_+)(N_- - N_+)(x) \qquad (3.50)$$

Пояризованість полярону P включає полярізовність не тільки самого D центру, а і атомів його найближчого оточення, яке, внаслідок зміни зарядового стану D центру зазнає зміщення [84, 160, 161], що приводить до зміни довжини і просторової орієнтації зав'язків між ними і, як наслідок, до зміни поляризованості даної області. Тому фазова компонента решітки складається не тільки з дисперсійної рефракції, відповідної через співвідношення Крамерса-Кроніга полос поглинання D центрів, які означають амплітудну компоненту решітки в області краю власного поглинання, але і атомів найближчого оточення D центра, що утворює полярон або біполярон. Це приводить до того, що при порівняно малій амплітудній модуляції в області краю власного поглинання, зміна показника заломлення в цій області може досягати доволі великих значень $\Delta n \sim 0{,}2 - 0{,}3$ [154] і решітка буде переважно фазовою.

Визначимо тепер експериментально кінетику зміни $\Delta\alpha$ і Δn в процесі високотемпературного запису решітки в *As-S* і на основі отриманих результатів з'ясуємо, який з вищенаведених механізмів реалізується у випадку використаного матеріалу *As-S*. Для рішення поставленого завдання представимо $\Delta\alpha(x)$ і $\Delta n(x)$ у вигляді

$$\Delta\alpha(x) = \overline{\Delta\alpha} + \Delta\alpha_0 \cos\left(\frac{2\pi}{d}x + \Delta\psi_\alpha\right),$$

$$\Delta n(x) = \overline{\Delta n} + \Delta n_0 \cos\left(\frac{2\pi}{d}x + \Delta\psi_n\right),$$

де $\overline{\Delta\alpha}$ і $\overline{\Delta n}$ – середні по об'єму зміни коефіцієнту поглинання і заломлення; $\Delta\alpha_0$ і Δn_0 – амплітуди їх модуляції; $\Delta\psi_\alpha$ і $\Delta\psi_n$ – фазові зсуви, відповідно, амплітудної і фазової компонент решітки відносно записуючої інтерференційної картини (3.1). Як випливає з (3.49) и (3.50), зсув фаз $(\Delta\psi_\alpha - \Delta\psi_n)$ між $\Delta\alpha(x)$ і $\Delta n(x)$ може дорівнювати 0 або π. Оскільки виконані нами вимірювання мають відношення до довгохвильової області спектру від краю власного поглинання, а в цій області збільшення $\Delta\alpha(x)$ супроводжується зростанням $\Delta n(x)$, тоді $\Delta\psi_\alpha = \Delta\psi_n = \Delta\psi$.

У цьому випадку величини $\overline{\Delta\alpha}, \Delta\alpha_0, \Delta n_0$ і $\Delta\psi$ піддаються вимірюванню по методиці, яка запропонована нами в [191, 204] яка описана у Розділі 3.2.2. Цей метод засновується на тому, що в процесі запису решітки двома збіжними пучками світла різної інтенсивності I_0 аналізується залежність інтенсивностей пучків світла, що пройшли через решітку I_1 і I_2 від штучно внесеного фазового неузгодження $\Delta\varphi$ двох формуючих решітку пучків світла, обумовленого короткотривалою (у порівнянні з часом запису решітки) зміною фази одного з падаючих пучків (наприклад, за допомогою дзеркала, закріпленого на п'єзокераміці). Тоді загальний фазовий зсув решітки відносно інтерференційної картини складає $\Delta\psi + \Delta\varphi$, а величини I_1 і I_2 задаються виразами:

$$I_1 = I_0 exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos(\Delta\psi + \Delta\varphi) - \sin\nu \sin(\Delta\psi + \Delta\varphi)],$$

$$I_2 = I_0 exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos(\Delta\psi + \Delta\varphi) + \sin\nu \sin(\Delta\psi + \Delta\varphi)],$$

де $\nu = \frac{2\pi\Delta n_0 L}{\lambda \cos\theta}$; $\nu_a = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2\cos\theta}$.

Якщо зараз $\Delta\varphi$ змінюється від 0 до 2π, а сигнали з фотоприймачів, які реєструють інтенсивності I_1 і I_2, подаються, відповідно, на входи x і y осцилографу, тоді промінь осцилографу опише еліпс (Рис.3.7). Вимірювання величини напіосей «a» і «b» та змішення «x_0» центру цього еліпсу відносно точки $I_1 = I_2 = 0$ дозволяє по цим виміряним значенням визначити амплітуду ν_α і фазову ν модуляцію, а також зміну середнього коефіцієнту поглинання $\overline{\Delta\alpha}$ у решітці.

Зміщення $\Delta\psi$, що реєструється решіткою відносно записуючої просторово стабільної інтерференційної картини, можливо визначити у момент, коли штучно внесені неузгодження між ними відсутні ($\Delta\varphi = 0$). В цьому випадку промінь осцилографу знаходиться у деякій точці еліпсу (наприклад, у точці 3, (Рис.3.7)), координати якої x_t і y_t можуть бути вирахувані за формулами

$$x_t = -\sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\overline{\Delta\alpha} L}{\cos\theta}\right) sh2\nu_a \cos\Delta\psi,$$

$$y_t = -\sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\overline{\Delta\alpha} L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin\Delta\psi.$$

Звідси

$$\Delta\psi = arctg\left(\frac{y_t}{x_t}\frac{a}{b}\right). \qquad (3.51)$$

З (3.51) слідує, що у точці 1 (Рис.3.7) $\Delta\psi = 0$, у точці 2 – $\Delta\psi = \pi$.

Високотемпературний запис у As_2S_3 починається при температурі ~ 100°С і характеризується наступними властивостями:

а) значення $\Delta\alpha_0$ і $\overline{\Delta\alpha}$ зростає у процесі запису (Рис.3.10, *а*);

б) протягом усього часу запису t точка на екрані осцилографу, відтворює положення кінця вектора I, що знаходиться у положенні 1 (Рис.3.7), і, значить, решітка, що формується, не зміщена відносно розподілення інтенсивності записуючого її світла ($\Delta\psi = 0$);

в) тривалість стирання решітки при температурі запису 1–2 *хв*, при кімнатній же температурі решітка термічно стійка, хоча достатньо легко стирається у випадку освітлення її світлом з області власного поглинання матеріалу (оптична нестійкість);

г) нижня границя інтервалу температур, при якій починається запис (100° С) відповідає найменшій температурі встановлення термодинамічної рівноваги реакції (3.35) [86, 205];

д) енергія активації запису дорівнює $0{,}35 \pm 0{,}05$ *eB*, що становить, у повній відповідності з формулою (3.40), приблизно половину енергії від рівня D^0–центру до валентної зони $\frac{E_{V_0}}{2} = 0{,}3 \div 0{,}4$ *eB*;

е) для виникаючих решіток $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ (Рис.3.10, *а*).

Перераховані властивості свідчать про те, що у даному випадку виникає незміщена по відношенню до розподілення інтенсивності записуючого світла полярона і біполярона решітка з характеристиками, що описуються формулами (3.40) і (3.47), а також першим і третім доданками у формулах (3.49) і (3.50). Зіставлення значень $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ дозволяє встановити, що практично всі нерівноважні D^0 центри, що утворюються під дією світла, приймають участь у формуванні решітки.

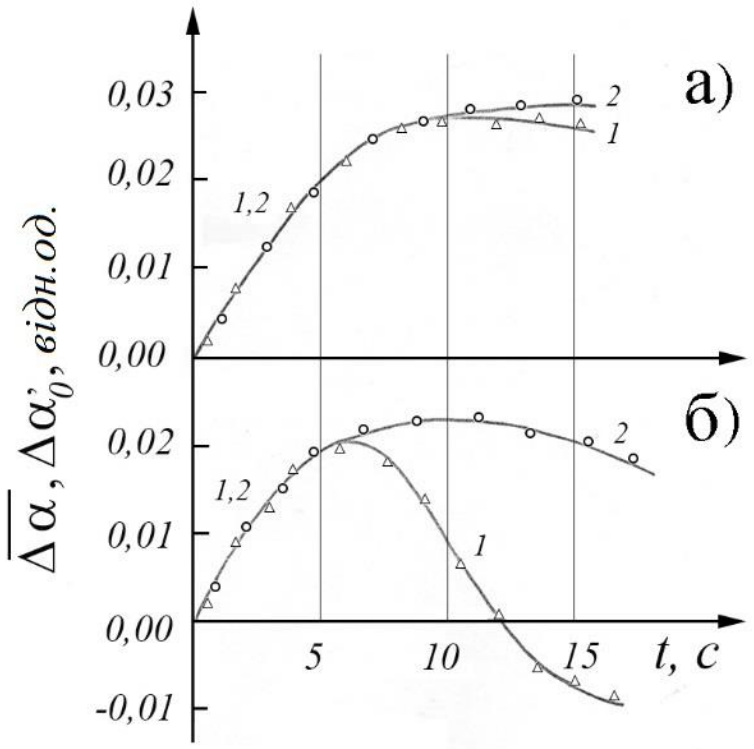

Рис.3.10. Кінетика зміни $\Delta\alpha_0'$ (1) і $\overline{\Delta\alpha}$ (2) при запису тривимірної решітки у As_2S_3 випроміненням He-Ne лазера для T(°C): *а*) – 100; *б*) – 150. $\Delta\alpha_0' = \Delta\alpha_0 \cos\Delta\psi;\ \Delta\alpha_0 > 0,\ \cos\Delta\psi = \pm 1.$

З підвищенням температури запису (T>120°C) решітка починає набувати властивості, описувані другим доданком у формулах (3.49) і (3.50). Це, поперед усього, виходить зі складного виду залежності $\Delta\alpha_0$ від t і розбіжності величин $\overline{\Delta\alpha}$ і $\Delta\alpha_0$ на пізніх стадіях запису (Рис.3.10, *б*). Спочатку, як і раніше, утворюються D^0 центри, відповідальні за збільшення середнього поглинання і формування поляронної решітки, не зміщеної відносно розподілення інтенсивності записуючого світла (точка на екрані осцилографу, що відображає положення вектору I, знаходиться у точці 1, представленого на Рис.3.7 еліпсу). Потім решітка, що виникає, стирається і виникає решітка, амплітудна і фазова компоненти якої зміщені на π (точка на екрані осцилографа

переміщується у процес запису з положення 1 до положення 2 (Рис.3.7)). Для зміщеної решітки при температурі нижче T<120°C (реакції (3.36) і (3.41) термічно не стимулюються) спостерігається висока термічна і оптична стійкість, а дифракційна ефективність досягає 90% і носить переважно фазовий характер.

При формуванні зміщеної решітки в результаті стирання поляронової (T >120°C) $\overline{\Delta\alpha} > \Delta\alpha_0$ (Рис.3.10, *б*). Наведена нерівність виконується тільки у випадку дифузії D^0 центру. Значить визначальним механізмом утворення зміщеної решітки є саме дифузія D^0 центру. Для додаткового підтвердження цього висновку слід звернути увагу на наступне. Якщо б стирання поляронової решітки відбувається відповідно реакції (3.41), то повинно було б виконуватися умова $\overline{\Delta\alpha} = \Delta\alpha_0$, а зменшення амплітуди модуляції коефіцієнту поглинання $\Delta\alpha_0$ супроводжується зменшенням $\overline{\Delta\alpha}$, що не спостерігається на досліді. Як випливає з результатів проведених експериментів, при стиранні поляронної решітки ($\Delta\alpha_0$ – зменшується), величина $\overline{\Delta\alpha}$ змінюється незначно (Рис.3.10, *б*), і навіть при повному руйнуванні поляронної решітки ($\Delta\alpha_0 = 0$) концентрація нерівноважних D^0 центрів, які відповідають за $\overline{\Delta\alpha}$, досягає досить значної величини у порівнянні з термічною рівноважною концентрацією цих центрів. Процес стирання поляронної решітки значно прискорюється при зменшенні періоду решітки, що записується, і що також свідчить про дифузійний механізм утворення зміщеної решітки.

Таким чином, у повній відповідності з запропонованими механізмами на різних етапах високотемпературного запису у As_2S_3 нами спостерігалися усі типи решіток, параметри яких уписуються виразами (3.49) і (3.50), а значення $N_0(x), N(x)$ і $\Delta N(x)$ – формулами (3.40), (3.47) і (3.48).

Описані вище результати мають відношення до випадку стехіометрічних зразків As_2S_3. Для зразків *As-S* нестехіометрічного складу з надлишком сірки може спостерігатися запис, механізм якого від механізмів описаних раніше. Вказаний запис відбувається у відпалених зразках *As-S* при температурі ≈60°C і характеризується наступними властивостями:

а) в процесі запису величина ($\Delta\alpha_0$) зростає;

б) амплітудна і фазова компоненти решітки не зміщені відносно розподілення інтенсивності світла, що створює решітку;

в) решітка, що формується при запису, відрізняється високою оптичною стійкістю при зчитуванні світлом з області власного поглинання матеріалу;

г) недеструктивне зчитування може здійснюватися не тільки при температурі запису, але і при більш високих температурах;

д) термічне затирання решітки починається при T>110°C;

е) існує чітка верхня границя запису ($T_{\text{гр}} \approx 115$°C), перевищення якої на незначну величину (~1°C) приводить до стрибкоподібного припинення запису;

ж) значення $T_{\text{гр}}$ зростає при зростанні складу миш'яку у зразках.

Приведені результати дозволяють зробити висновок, що у розглянутих зразках оптичний запис визначається створенням мікроскопічних включень фази сірки і відбувається за рахунок дифузії D^0 центрів, які є надлишковими атомами сірки у вільному стані C_0^0. При температурі ~115°С (температура плавлення сірки [206]) кластерні утворення сірки (Рис.3.11, *б*, стан 4) руйнуються, створюючи вільні атоми сірки (Рис.3.11, *а* стан 1), які мають високу рухливість.

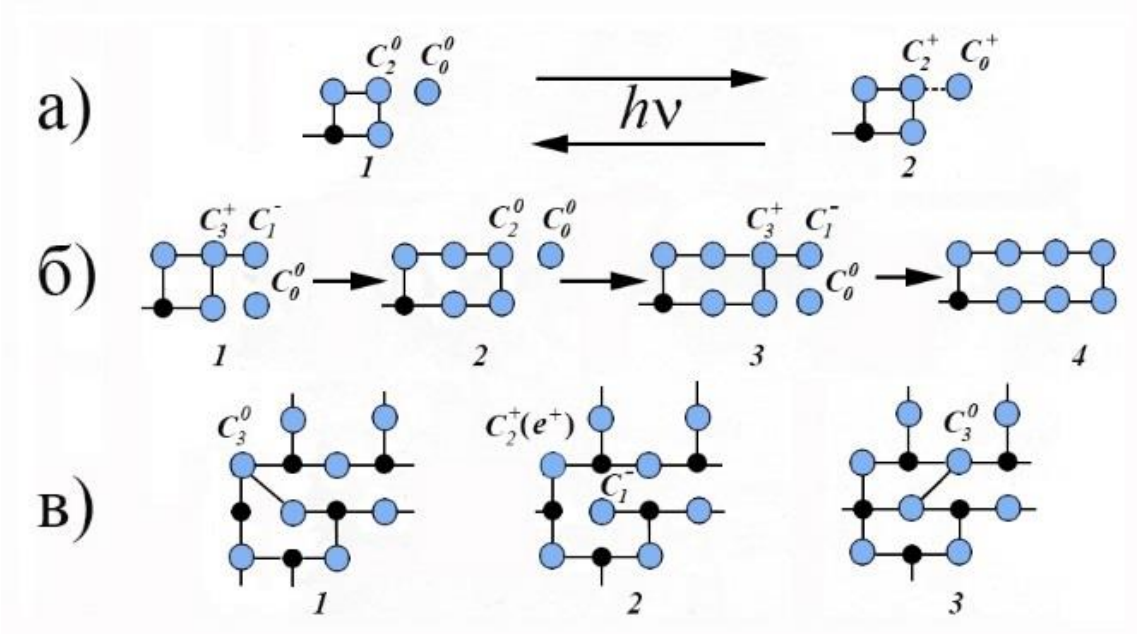

Рис.3.11. Створення кластерів сірки у результаті дифузії D^0–центрів (*а* і *б*) у з'єднаннях складу *As-S* з надлишком сірки та механізм дифузії D^0–центрів у з'єднаннях As_2S_3 (*в*). Суцільні лінії показують звичайні ковалентні зв'язки між атомами миш'яку (●) і сірки (○). Пунктиром позначений локалізований екситон.

Конфігурація C_0^0 нестабільна і з пониженням температури створює з двократно координованими атомами сірки регулярної структури C_2^0 дефектну пару $(C_2^+ - C_0^-)$ – локалізований екситон (Рис.3.11, *а*, стан 2). У відсутності опромінення світлом з області

власного поглинання даний стан при температурі поблизу кімнатної може зберігатися достатньо довгий час. Під дією ж опромінення такий екситон нестійкий і після захоплення нерівноважних електрону і дірки руйнується з відновленням вихідного стану (Рис.3.11, *а* стан 1).

Локалізований екситон може перетворитися у дефектну пару, що складається з атому сірки у незвичайних конфігураціях зв'язку $(C_2^+ - C_0^-)$ (Рис.3.11, *б*, стан 1), який, у свою чергу, може бути зародком для наступного приєднання вільного атому сірки C_0^0 та поетапного створення кластеру сірки (Рис.3.11, *б*).

Ґрунтуючись на цих даних, можливо запропонувати наступний механізм голографічного запису у таких з'єднаннях. Після відпалу при температурі запису ($T \approx 60°$ C) дефекти у зразку знаходяться у стані 2 (Рис.3.11, *а*). Потім під дією світла у місцях, де $I(x) \neq 0$, відбувається процес, який показано на Рис.3.11, *а* нижньою стрілкою.

Створені при цьому атоми сірки C_0^0 дифундують у області максимуму освітлення і тут на дефектних парах $(C_3^+ - C_1^-)$, як на зародках, створюються кластери сірки так, як показано на Рис.3.11, *б*. Цей процес відбувається до того часу, поки всі вільні атоми сірки у всьому об'ємі зразка не утворюють кластери сірки, найбільша кількість яких міститься у мінімумах освітленості. Кластерні утворення сірки оптично нестійкі і руйнуються тільки термічно при $T \approx 115°$C [206]. Відомо [207], що якщо у системі *As-S* підвищується вміст сірки, то край власного поглинання зміщується у бік коротких довжин хвиль, а показник заломлення у цій області

зменшується. Тому, коли у процесі запису відбувається дифузія надлишкових атомів сірки з областей максимуму до мінімумів освітленості, в цих областях для світових хвиль з області краю власного поглинання і вище відбувається, відповідно, підвищення і зменшення коефіцієнту поглинання і показника заломлення. Це приводить до створення решітки, яка не зміщена відносно розподілення інтенсивності світла (3.1), яке формує таку решітку, що і підтверджують наші дослідження.

В завершення цього розділу підведемо підсумки.

Механізм високотемпературного недеструктивного голографічного запису у системі *As-S* визначається дифузією D^0 центрів. У зразку з переважним вмістом сірки такими дефектами є надлишкові атоми сірки у вільному стані C_0^0, а у As_2S_3 регулярні атоми сірки у незвичайній конфігурації зв'язку C_3^0 і C_1^0. У зв'язку з цим механізмом дифузія D^0 центрів у As_2S_3 суттєво відрізняється від дифузії C_0^0 і пов'язана зі взаємоперетворенням дефектів C_3^0 і C_1^0. Таке перетворення дефектів енергетично більш вигідно, якщо воно відбувається за рахунок викиду і захоплення дірок дефектами C_3^0 і C_1^0 (Рис.3.11, *в*).

$$C_3^0 \rightarrow C_1^- + e^+ \rightarrow C_1^0 \rightarrow C_3^0.$$

Безпосереднє перетворення дефектів C_3^0 у C_1^0 потребує значно більшої енергії (див. Розділ 2.1, Рис.2.4), отже дифузія D^0 центрів у As_2S_3 настає при температурах, коли встановлюється динамічна рівновага між захопленням і викидом дірки у реакції (3.35) ($T >$ 100°C). При неоднорідному фотозбудженні результатом дифузії D^0-центрів у As_2S_3 є порушення термодинамічної рівноваги

розподілення дефектів (D центрів), а у випадку As-S з надлишком сірки – виникнення неоднорідності у розподіленні включень фази сірки.

Запропонований дифузійний механізм високотемпературного голографічного запису у монолітних зразках [201, 202] принципово відмінний від механізмів локального запису, який реалізується у плівкових зразках складу As-S і може інтерпретуватися за допомогою координатно – конфігураційних діаграм [70, 152]. Це дозволяє по-новому підійти до питання про подальші шляхи вдосконалення і перспективи використання таких матеріалів для тривимірного голографічного запису.

3.2.4. Голографічний запис у адитивно забарвлених ЛГК.

Забарвлення ЛГК можливо проводити двома способами – фотохімічним і адитивним [117]. У процесі фотохімічного забарвлення кристал піддається дії іонізуючого випромінювання (ультрафіолетове, рентгенівське, α-, β-, γ-промінь), що приводить до створення електронних і діркових центрів. Голографічний запис з використанням таких центрів [37, 40, 44, 211–214] характеризується дуже низькою оптичною стійкістю, так як у них з більшою ефективністю йдуть процеси рекомбінації, що затирають запис. Щоб уникнути цього, кристали при зчитуванні необхідно охолоджувати (до –80°С). Суттєвим недоліком таких систем є також «втомлюваність» [211, 215] і те, що не забезпечує реверсивності запису. В нашій роботі ми використовували адитивний спосіб, що дає стійке забарвлення. Центри забарвлення, отримані таким способом, можливо обернено, багаторазово,

практично без втрат фототермічно перетворювати в інші центри. В цьому випадку кристал прогрівається в парах лужного металу при високій температурі, за рахунок чого і створюється його стехіометричний надлишок. В результаті в середині кристалу починається міграція аніонних вакансій і електронів, які створюють *F*-центри, а на поверхні нарощуються нові шари кристалу. Для досягнення достатньої іонної провідності температура повинна бути не менше 500° С. Діркові центри при цьому не утворюються і забарвлення є стійким.

Найбільший інтерес для голографічного запису у адитивно забарвлених ЛГК представляють: фототермічне перетворення світлочутливих центрів забарвлення на основі домішок; оптична переорієнтація анізотропних центрів забарвлення, що володіють дихроїзмом; фототермічне перетворення F-центрів у більш складні оптично стійкі центри забарвлення.

Найкращі результати з використанням світлочутливих центрів забарвлення на основі домішок були досягнені у кристалах *NaCl*, легованих сіллю $MnCl_5 \cdot 4H_2O$ [216–218] і $NaNO_3$ [219–222]. Спектри поглинання таких кристалів характеризуються сильним поглинанням в ультрафіолетовій області ($\lambda \approx 300$ *нм*) і відсутністю поглинання у видимій області (Рис.3.12, крива 1).

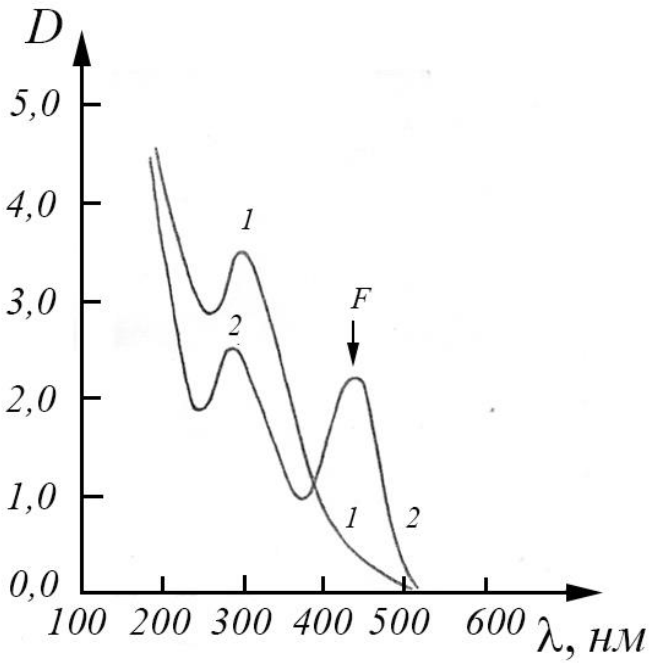

Рис.3.12. Спектри поглинання кристалу $NaCl:MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

1– після адитивного забарвлення.

2 – після опромінення ультрафіолетовим світлом (λ = 200–350 *нм*) при кімнатній температурі.

Опромінення кристалів ультрафіолетовим світлом у діапазоні 200–350 *нм* приводить до руйнування домішкових центрів і створенню p- центрів, поглинаючих у видимій області ($\lambda \approx 465$ *нм*) (Рис.3.12, крива 2). В області довжин хвиль $\lambda > 550$ *нм* такий запис переважно фазовий, стійкий до зчитування, і, як показали теоретичні оцінки, ДЕ решіток у цій області може досягати 60% [54].

Стримуючим фактором використанням цього фотоперетворення для голографічного запису у теперішній момент є відсутність доступного когерентного випромінювання у області поглинання цих домішкових центрів ($\lambda < 350$ *нм*) і тому практична реалізація такого фотоперетворення ще попереду.

Що ж стосовно методу запису [224–230], заснованого на властивостях центрів забарвлення змінювати орієнтацію під дією поляризованого світла, то інтерес до нього викликаний, в основному, тим, що процес запису і стирання в цьому випадку є чисто оптичними і явищ втоми не спостерігалось. Крім того, для переорієнтації центрів забарвлення потребується значно менше енергії, ніж для їх створення і руйнування, тому і можливо досягти більших швидкостей запису. Це можливо пояснити тим, що в переорієнтації приймають участь навколишні вакансії [231]. Суттєвим недоліком даної методики при використанні її для виготовлення тривимірної дифракційної решітки є необхідність виконання запису і зчитування світлом різних довжин хвиль, так як носіями інформації тут є самі світлочутливі центри, а також теплова переорієнтація центрів за часом, яка веде до мимовільного затирання решітки.

Голографічний запис з використанням реакції фотоагрегації F-центрів [217, 218, 232–237] при здійсненні її у області підвищених температур (T>150°C) є термічно і оптично стійким. Основним недоліком такої системи є те, що поглинання центрів світлочутливості (F-центрів) і продуктів фотолізу (M-, R- і X-центрів) доводиться до видимої області і спектрально перекриваються один з одним [238]. Тому голографічні решітки у всьому видимому оптичному діапазоні носять переважно амплітудний характер і, внаслідок цього, володіють малою ДЕ (не більше 16%).

Рішення цієї проблеми можливо, якщо у якості продуктів фотолізу використовувати центри, які не поглинають у видимій області спектра. Нам вдалось реалізувати такі умови для адитивно забарвленого кристалу *KCl:Ca:OH* з різним співвідношенням інгредієнтів [250]. Процес руйнування *F*-центрів в таких кристалах при T>150°C супроводжується створенням комплексів *CaOH* або $Ca(OH)_2$ які поглинають у ІЧ області ($\lambda \approx 2800$ *нм*) і просвітлення у видимій області в результаті такого перетворення досягає більше 90% [96].

Наступний шлях усунення недоліків, що властиві даному способу запису, зводиться до пошуку умов, що дозволяють позбутися залишків світлочутливих F-центрів у решітки. У повному обсязі дану задачу вдалось вирішити для $F-X$ перетворення у кристалах *KCl* і *NaCl* як чистих, так і легованих домішками [197, 239, 240–243], і не вдалось у бездомішкових кристалах *KBr* [244, 245]. Для цього запис випромінюванням He-Ne лазера необхідно здійснювати при температурі 270–320°C. Після запису в спектрі поглинання такої решітки відсутні *F*-центри і спостерігається тільки *X*-смуга, зумовлена центрами колоїдного типу (Рис.3.13, [246, 247]), які при кімнатній температурі не руйнуються світлом навіть при великій потужності (більше 100 $Вт/см^2$), тим самим забезпечуючи, у порівнянні з іншими матеріалами, дуже високу променеву стійкість при зчитуванні.

Як слідує з Рис.3.13, у області довжин хвиль, менших 650 *нм* і більших 800 *нм*, решітка є переважно фазовою і її ДЕ досягає приблизно 40% [248]. Стирання решітки та підготовка до

наступного запису проводиться нагрівом кристалу до 450°С і швидким охолодженням до кімнатної температури.

Для з'ясування фізичних процесів у кристалі при запису і характера записаної решітки проведені дослідження кінетики зміни амплітуди модуляції коефіцієнту поглинання $\Delta\alpha_0$ і показника заломлення Δn_0, а також дисперсія цих параметрів у широкому спектральному діапазоні за методикою, що описана у Розділі 3.2.2 [204, 249].

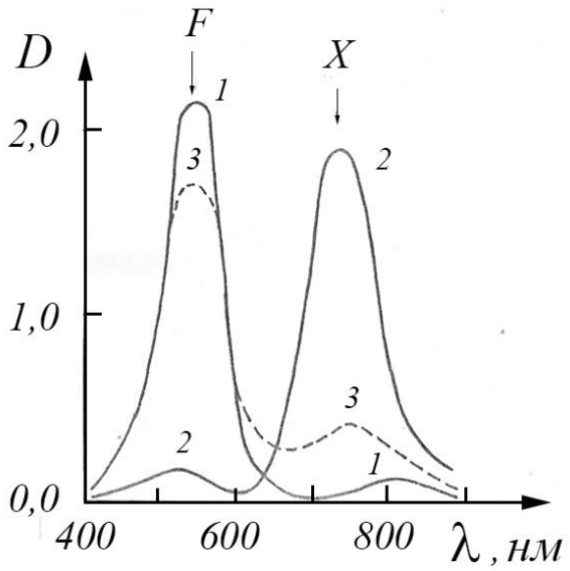

Рис.3.13. Спектри поглинання кристалу *KCl* перед і після запису при *T*=270° С (зняті при кімнатній температурі).

1 – загартований кристал перед записом;

2 – спектр поглинання експонованої області;

3 – спектр поглинання неекспонованої частини зразка.

Як показали дослідження, решітка, записана у кристалах *KCl*, *NaCl* і *KBr* марки ОСЧ, характеризуються різними залежностями $\Delta\alpha_0$ і Δn_0 від часу експонування t, а також максимальними

значеннями ДЕ (Рис.3.14). З Рис.3.14 видно, що процес запису для цих кристалів можливо розбити на дві стадії.

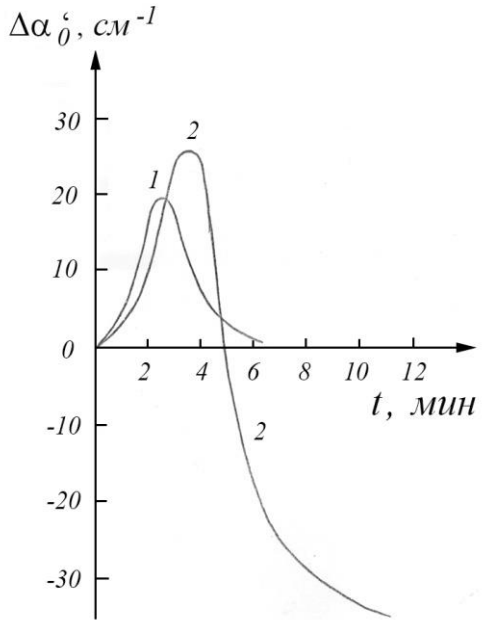

Рис.3.14. Кінетика зміни амплітуди модуляції коефіцієнту поглинання ($\Delta\alpha_0'$) у процесі запису решітки в кристалах: 1 – *KBr*; 2 – *KCl*.

Спочатку в кристалі формується позитивна решітка ($\Delta\alpha_0' > 0$), яка досягає оптимальних параметрів, потім, за рахунок створення X-центрів у всьому об'ємі кристал в області максимумів і мінімумів просторової інтерференційної картини, повністю затирається. Це пов'язано з переважаючою роллю процесу дифузії продуктів фототермічної іонізації F-центрів (електронів і аніонних вакансій) з неосвітлених ділянок решітки у неосвітлені у порівнянні з дифузією F-центрів з неосвітлених ділянок у освітлені [242, 247, 248].

$$\Delta\alpha_0' = \Delta\alpha_0 \cos\Delta\psi;\ \ \Delta\alpha_0 > 0,\ \ \cos\Delta\psi = \pm 1.$$

У кристалах KBr запис на цьому закінчується. В кристалах же *KCl і NaCl* після цього настає друга стадія, при якій формується вже негативна решітка, просторове розподілення коефіцієнту поглинання у якої зміщене на π відносно розподілення інтенсивності записуючого світла (3.1) ($\Delta\alpha_0' < 0$). Граничні характеристики при такому запису решітка досягає, коли в її спектрі спостерігається тільки одна смуга поглинання, зумовлена X-центрами [246] (Рис.3.13, 3.15). Порівняння амплітудної модуляції ΔD_0 і середньої величини оптичної густини решітки $\overline{D}$ для решіток з досягненою максимальною ДЕ виявило добрий збіг їх величин $\Delta D_0 \approx \overline{D}$ (Рис.3.15) по всій досліджуваній нами спектральній області (400-800 *нм*).

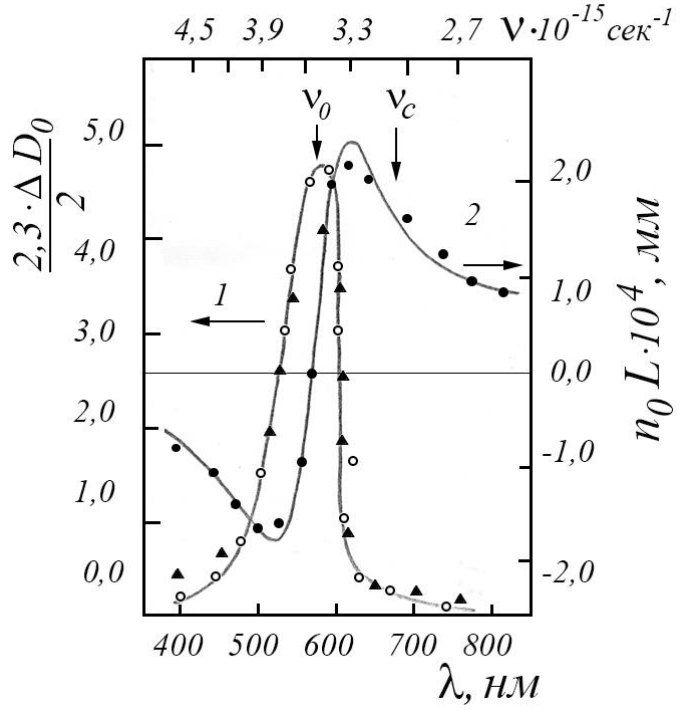

Рис.3.15. Дисперсія ΔD_0, Δn і $\overline{D}$ в решітки (кристал NaCl).

Експериментальні значення: ○ – ΔD_0; ● – Δn; ▲ – $\overline{D}$.

Розрахункові криві за формулами, відповідно: 1 – (3.53); 2 – (3.54).

Освітлення таких решіток записуючим однорідним пучком світла з рівною енергією при температурі запису не приводило до затирання решітки. Ці факти свідчать про те, що модуляція α негативної решітки обумовлена поглинанням X-центрів, концентрація яких максимальна в мінімумах записуючої інтерференційної картини. В областях максимуму освітленості хвиль, що інтерферують, відбувається руйнування X-центрів і в цих областях центри забарвлення відсутні (кристал незабарвлений).

Причиною виникнення негативної решітки в кристалах KCl і $NaCl$ є наявність акцепторних властивостей у X-центрів (див. Розділ 2.4.4). В кристалах KBr X-центри такої властивості не мають. Нерівноважні електрони, що локалізуються на X-центрах у областях мінімуму освітленості інтерференційної картини, заряджають цю область негативно і тим самим стимулюють у тих областях додатковий ріст X-центрів за рахунок дрейфової дифузії аніонних вакансій під дією електричного поля з областей максимуму освітленості.

У результаті цього в місцях максимальної освітленості порушується термодинамічна рівновага між F- і X-центрами і X-центри у цих областях руйнуються. Така дифузія в оптимальних умовах (температура, експозиція) може привести до повної руйнації X-центрів у місцях максимуму освітленості. Звичайно, що цими процесам визначаються і умови отримання оптимальних

голографічних характеристик ДЕ, дифракційна чутливість, недеструктивність зчитування і таке інше. Так, наприклад, при «замороженій» дифузії (T<220°C) відбувається перетворення F-центрів у X-центри під дією світла. Однак ДЕ записаних решіток була малою (менш 1%) і в центрах поглинання для цих решіток виявилось поглинання, характерне для F-центрів. Очевидно, що локальна рівновага співвідношень між концентрацією F- і X-центрів буде залежати від інтенсивності записуючого світла. Тому максимально досягнена ДЕ буде залежати як від експозиції при запису, так і від потужності випромінювання, що і спостерігається на досліді. Зокрема, при малих потужностях світла запис практично не відбувається, якою би великою не була експозиція.

Невиконання закону взаємозалежності приводить до відхилення від синусоїдальної форми модуляції параметрів решітки. Відомо, що граничне значення ДЕ для об'ємної амплітудної синусоїдальної решітки складає 3,7% [16]. Однак, якщо розрахувати ДЕ, використавши дані, отримані з вимірювань $\Delta\alpha_0$ і Δn_0 в записаних решітках, то внесок амплітудної модуляції у повне значення ДЕ складає ~ 6 % [198, 251].

Цей результат говорить про відхилення профілю решітки, що записується від синусоїдальної форми [197, 252]. При освітленні таких решіток під кутами 2θ і 3θ спостерігались дифракційні максимуми з інтенсивністю відповідно 0,2 і 0,03 від інтенсивності для θ, що еквівалентно наявності решіток з частотами, кратними основній. Дія таких решіток не позначається у випадку товстих решіток на дифракцію під кутом Брегга [176, 180, 253] і, отже,

наведений вище розгляд у припущенні синусоїдальної решітки є коректним. Відновлені профілі решіток [197], нормовані по середньому поглинанню, приведені на Рис.3.16.

Так як Фур'є-синтез (тобто відновлення профілю решітки) є некоректною задачею, визначалась похибка вимірювання $\propto_m$ і проводилась відповідна регулярізація [394].

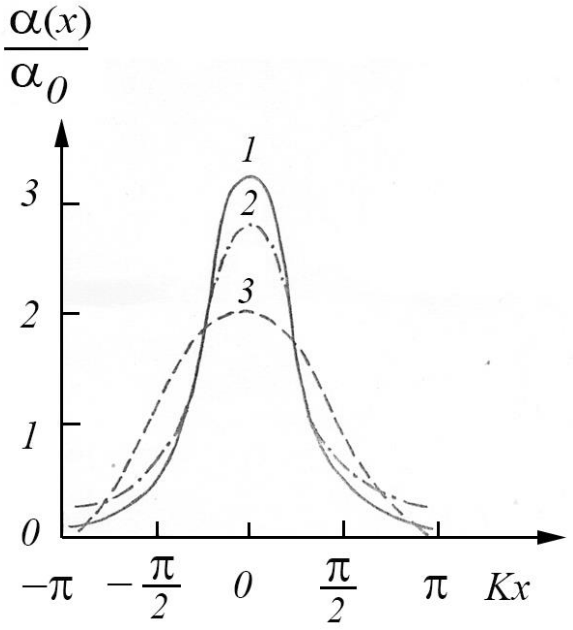

Рис.3.16. Профіль решітки, нормованої за середнім поглинанням:

1 – для кристалу *KCl:Na*;

2 – для чистого *KCl*;

3 – для ідеальної решітки $1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right)$.

При порівнянні з кривою $\left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right)\right)$ помітно дуже своєрідний характер решітки – вузькі гострі максимуми і широкі пологі мінімуми з поглинанням, близьким до нуля. Ця особливість (спільно з відсутністю F-смуги у спектрі поглинання) ясно вказує на важливу роль дифузії F-центрів у процесі запису.

Таким чином, у досліджуваній нами спектральній області (400-800 *нм*) модуляція α решіток зумовлена поглинанням тільки X-центрів, просторово розподілення концентрації яких знаходиться у протифазі до розподілення інтенсивності записуючого світла (3.1). Що ж стосується виміряного значення Δn (Рис.3.15), то, як слідує з співвідношень Крамерса-Кроніга; воно визначається значеннями $\Delta\alpha$ в інтервалі довжин хвиль (0,∞) і, тобто, пов'язано зі зміною $\Delta\alpha$ у спектральних областях, не охоплених нашими вимірюваннями. Однак, у якій мірі виміряні значення Δn визначаються X-смугою поглинання, є можливим з'ясувати, якщо смугу поглинання апроксимувати на область довжин хвиль (0,∞) [159, 395].

З співвідношень Крамерса-Кроніга [396] слідує

$$n^2 - \frac{C}{2\omega}\frac{2{,}3D}{L} - n_0^2 = \frac{2{,}3C}{\pi L}\int_0^\infty \frac{2nD(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega',$$

де $n = \overline{n} + \Delta n$; $D = \overline{D} + \Delta D$.

Приймаючи до уваги, що $\Delta n \approx \frac{C}{2\omega}\frac{2{,}3D}{L} \ll \overline{n}$ и $\overline{n}^2 = n_0^2 + \frac{2.3C}{\pi L}\int_0^\infty \frac{2n\overline{D}(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'$, отримаємо

$$\Delta n(\omega) = \frac{2{,}3C}{\pi L}\int_0^\infty \frac{\Delta D(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega'. \qquad (3.52)$$

Більш суворий розгляд [395] приводить до аналогічного виразу. Проведений аналіз дисперсії ΔD записаних нами голограм показали, що $\Delta D(\omega)$ задовільно апроксимувати симетричною лоренцевою кривою:

$$\Delta D(\omega) = \frac{\Delta D_{max}}{1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{g^2\omega^2}}, \qquad (3.53)$$

де ω_0 – частота, ΔD_{max} – оптична густина у максимумі, g – півширина смуги поглинання: $g = g_1 = 0{,}3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$ при $\omega \le \omega_0$, $g = g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$ при $\omega > \omega_0$ (Рис.3.15, крива 1).

Підставивши (3.53) у (3.52), маємо

$$n(\omega) = \frac{2{,}3C}{\pi L}\left\{\int_0^{\omega_0} \frac{\Delta D_{max} g_1^2 \omega'^2}{[(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + g_1\omega'^2](\omega'^2 - \omega^2)}\, d\omega' + \right.$$
$$\left. + \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{\Delta D_{max} g_2^2 \omega'^2}{[(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + g_2^2\omega'^2](\omega'^2 - \omega^2)}\, d\omega'\right\}.$$

Після інтегрування цього виразу і якщо прийняти до уваги, що $g_1, g_2 \ll \omega_0$, отримаємо

$$\Delta n(\omega) = \frac{2{,}3C}{2\pi L}\left(\frac{\Delta D_1}{g_1} + \frac{\Delta D_2}{g_2}\right)\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega^2}$$
$$+ \frac{2{,}3C}{2\pi L}\left(\Delta D_1 ln\frac{16\omega_0^2}{g_1^2} - \Delta D_2 ln\frac{16\omega_0^2}{g_2^2}\right)\frac{\omega_0^2 + \omega^2}{2\omega_0\omega^2}$$
$$+ \frac{2{,}3C}{2\pi L}(\Delta D_2 - \Delta D_1) ln\left|\frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0}\right|. \qquad (3.54)$$

де $\Delta D_i = \frac{\Delta D_{max}}{1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{g_i^2\omega^2}}$.

На Рис.3.15 (крива 2) приведена залежність $\Delta n(\omega)$, що розрахована по (3.54) при $g_1 = 0{,}3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $\omega_0 = 3{,}364 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $\Delta D_{max} = 4{,}3$. Як слідує з Рис.3.15, експериментальні значення, що отримані у відповідності зі (3.29), добре укладаються на розраховану залежність $\Delta n(\omega)$. Добрий збіг

спостерігався і в інших випадках, коли форма смуги характеризували іншими g_1, g_2, ΔD_{max}.

Відміна між g_1 і g_2 зумовлена тим, що процес запису лазерного випромінювання діє як на F-центри, так і на X-центри. Тому, окрім руйнування F-центрів, повинно відбуватися відоме явище вибіркового руйнування X-центрів [254, 255]. Отже, після створення X-центрів подальша експозиція приводить до помітного ослаблення довгохвильового краю їх смуг поглинання і до асиметрії цієї смуги. У нашому випадку при температурі запису приблизно 300° С асиметрія смуги спостерігалась при часі експозиції $t > 2$ *хв*. При менших t ми отримаємо симетричну полосу з $g_1 = g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$.

Таким чином, виміряні значення Δn зумовлені тільки смугою поглинання X-центрів і задовільно описуються рівнянням (3.45). З урахуванням (3.45) є можливим означити умови, необхідні для отримання голограм з високою ДЕ, і з'ясувати при цьому роль вибіркового руйнування X-центрів.

Для з'ясування кількісної залежності ДЕ від величини вибіркового руйнування, останнє будемо характеризувати g_1 при сталому g_2 у формулі (3.53).

Розглянемо голограми з максимально досягненою глибиною модуляції D. Тоді для вирахування ДЕ у виразі (3.20) можливо покласти $\overline{\alpha} = \overline{D} = \Delta\alpha_a = \Delta D$. Характерні спектральні залежності ДЕ для випадків симетричної ($g_1 = g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$) і асиметричної ($g_1 = 0{,}3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$) смуг поглинання наведені на Рис.3.17.

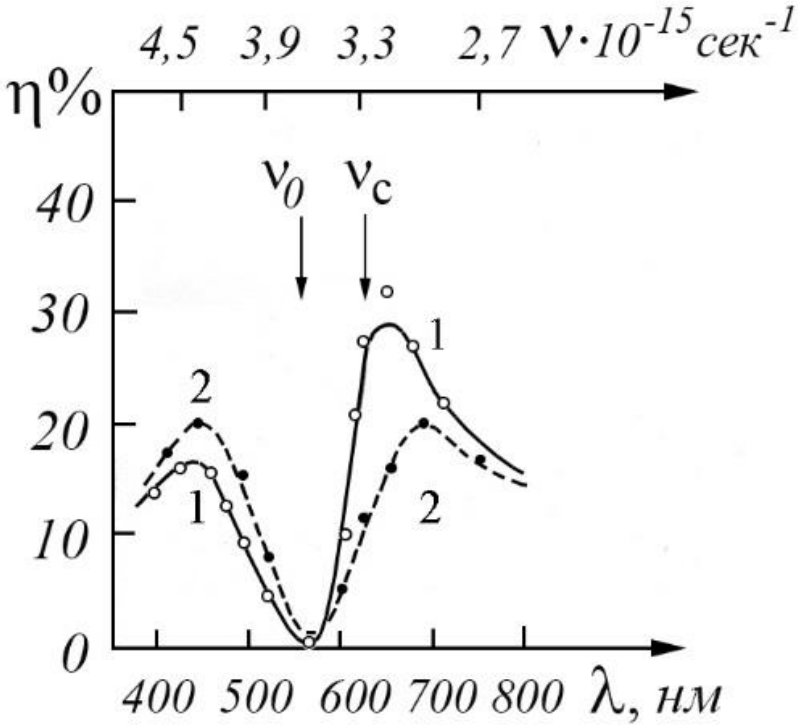

Рис.3.17. Спектральні залежності ДЕ решіток. Експериментальні значення η: ● – для симетричної смуги $\Delta D(\omega)$; ○ – для асиметричної смуги $\Delta D(\omega)$.

Розрахункові криві для смуг $\Delta D(\omega)$, відповідно: 1 – симетричної; 2 – асиметричної.

Як слідує з Рис.3.17, у випадку асиметричної смуги $\Delta D(\omega)$, має місце значне зростання ДЕ у області довжин хвиль, які відповідають меншому значенню g_1. Зменшення g_1, відбувається у області частоти записуючого світла ($\omega_c = 2{,}977 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$), оптимального і для зчитування голограм. Для вказаної частоти світла зчитування, при різних значеннях ΔD_{max}, був визначений максимум η за змінної g_1 при типовому значенні $g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$ (Рис.3.18, крива 2).

З цих результатів слідує, що вибіркове руйнування, ефект якого описує зменшення g_1, забезпечує збільшення ДЕ на 10–30% для практично реалізованих значень $\Delta D_{max} = 3 - 4$. Зі збільшенням потужності випромінення і експозиції, дія вибіркового руйнування зводиться до більш селективного ослаблення смуги $\Delta D(\omega)$.

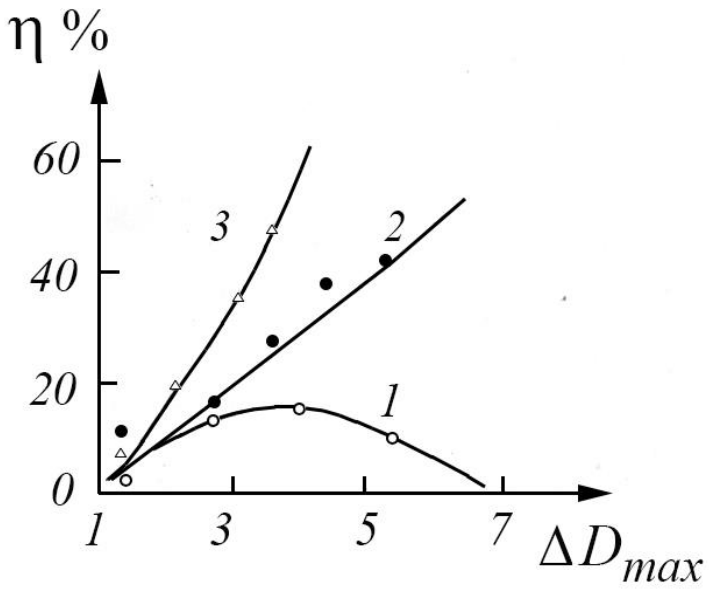

Рис.3.18. Залежність ДЕ від амплітуди модуляції оптичної густини ΔD_{max}. Експериментальні значення ДЕ для $\Delta D(\omega)$ у випадку смуг: ○ - симетричної; ● – асимметричної; Δ – $\Delta D(\omega_c) \approx 0$.

Розрахункові криві, відповідно: 1 – симетричної; 2 – асимметричної; 3 – $\Delta D(\omega_c) \approx 0$.

Вимірювання ДЕ за допомогою монохроматичного природного світла свідчить про підвищення ДЕ, обумовленого сильним вибірковим ослабленням ΔD, не апроксимованим асиметричною лоренцевою кривою $\Delta D(\omega)$ у області частот записуючого світла ω_c (Рис.3.17).

Внесок селективного руйнування у підвищення ДЕ нескладно оцінити для ідеалізованого випадку (Рис.3.19): $\Delta D(\omega) = 0$ (фазова модуляція) при $\omega_c - \Delta\omega \leq \omega \leq \omega_c + \Delta\omega$. У інший області частот $\Delta D(\omega)$ при цьому описується формулою (3.53).

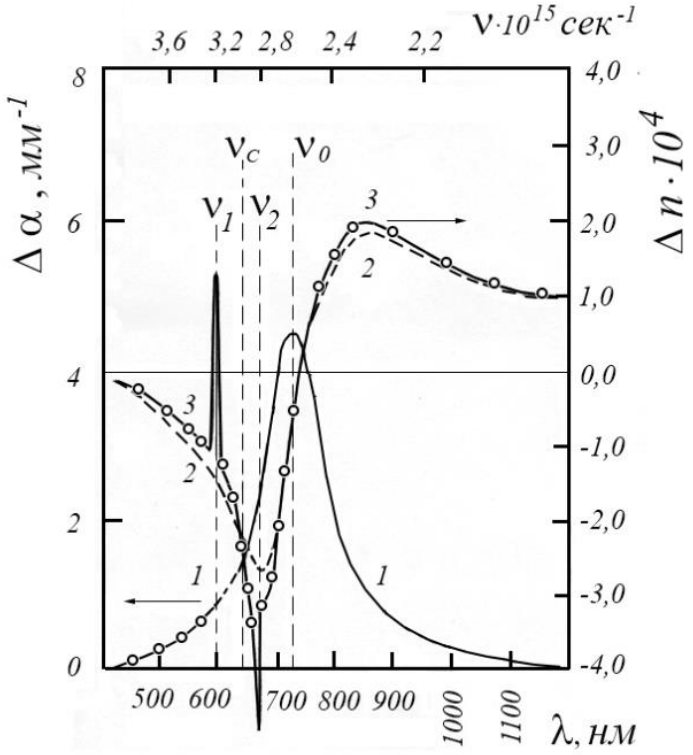

Рис.3.19. Спектральні залежності $\Delta n(\lambda)$ у випадку вибіркової руйнації центрів колоїдного в *KCl*:

1 – спектральна залежність $\Delta\alpha(\lambda)$;

2 – спектральна залежність $\Delta n(\lambda)$, що зумовлена асиметричною смугою з $g_1 = 0{,}4 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$ и $g_2 = 0{,}3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$ при $\omega_c = 2{,}62 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$;

3 – ідеалізований випадок повної вибіркової руйнації смуги у інтервалі частот $2{,}817 \cdot 10^{15}\ c^{-1} - 3{,}137 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$.

На Рис.3.18 (крива 3) приведені розрахункові значення ДЕ для випадку при $g_1 = 0{,}3 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $g_2 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\ c^{-1}$, $\Delta\omega =$

$0{,}16 \cdot 10^{15}\, c^{-1}$. Вибір цих параметрів відображає кількісний результат сильного вибіркового руйнування: зменшення g_1 і практично повне ослаблення $\Delta D(\omega)$ у вузькій околиці частот лазерного випромінювання ω_c. Підсилення вибіркового руйнування X-центрів пов'язано, насамперед, з підвищенням освітленості кристала при запису. Можливо, що використання для запису більш потужних лазерів дозволить реалізувати випадок вибіркового повного знебарвлення ($\Delta D(\omega) = 0$) на довжині хвилі діючого світла (Рис.3.19). Тоді якщо щілина знебарвлення буде мати круті краї, то при $\Delta D_{max} = 4 - 4{,}5$ ДЕ може досягти значення ~ 60%.

На закінчення відмітимо, що створення X-центрів під дією лінійно-поляризованого випромінення He-Ne лазеру супроводжується появою дихроїзму [400-402] (Рис.3.20) і двопромінезаломлення.

У аналізуємих умовах частинки еліпсоїдальної форми, утворені, під дією записуючого лінійно-поляризованого світла, може бути зумовлене тим, що у напрямку коливань електричного вектору, формування часток утруднено, тому що, як відомо [259], дія лінійно-поляризованого світла на колоїдну частинку приведе до руйнування її у напрямку електричного вектору. Для з'ясування ролі анізотропії X-центрів у формуванні фазового запису нами проводився запис решіток циркулярно-поляризованим світлом He-Ne лазеру (створення X-центрів у цьому випадку не приводить до дихроїзму кристалу). Вимірювання показали, що величина ДЕ решіток практично не залежить від поляризації записуючого випромінення.

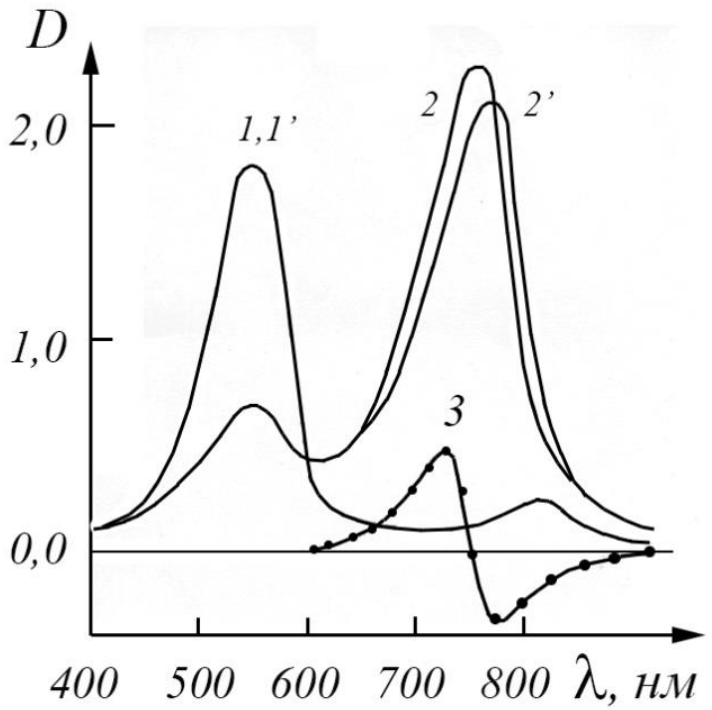

Рис.3.20. Спектри поглинання кристалу *KCl* до (1, 1') і після (2, 2') запису голографічної решітки. 1, 2 і 1’, 2’– виміряні, відповідно, линійно-поляризованим світлом, електричний вектор якого паралельний і перепендикулярний електричному вектору записуючого променя; 3 – крива дихроїзму (різниця кривих 2 і 2’).

Таким чином, анізотропія, що спостерігається у X-центрів, які утворюються в процесі $F-X$ перетворення, суттєвого впливу на фазовий запис не надає. Це узгоджується з вищесказаним, де передбачається, що основний внесок у фазовий запис вносить аномальна дисперсія показника заломлення у області смуги поглинання X-центрів.

Зазначимо також найбільш важливі результати, отримані у даному розділі.

Фотохромні системи на основі $F-X$ перетворення центрів забарвлення в кристалах *KCl* і *NaCl* при оптимальних умовах

дозволяють повністю перетворити F-центри у X-центри, причому концентрація X-центрів в максимумах інтерференційної картини через дифузію F-центрів у місцях градієнту освітленості буде практично досягати нуля [260, 261]. Необхідною умовою вказаної дифузії є наявність акцепторних властивостей у X-центрів. Характерною відмінністю таких решіток є модуляція оптичної густини поглинання тільки центрів колоїдного типу, а також високий контраст, обумовлений дифузійною відкачкою центрів забарвлення з областей максимумів інтерференційної картини.

Дифракційна ефективність решіток, отриманих на основі $F - X$ перетворення досягає 40% і характеризується більшою кутовою селективністю ($\delta_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ рад). Недеструктивне зчитування можливо проводити світлом довжиною хвилі і потужності з видимого і ближнього ІЧ ділянок спектра при температурі аж до початку появлення термічної нестійкості X-центрів (~350°С). Реверсивність термічної нестійкості забезпечується шляхом підігріву кристалу до температур ≈ 400° С і наступним загартуванням. Фазовий запис на основі $F - X$ перетворення реалізується за рахунок аномальної дисперсії показника заломлення у X-смузі, а амплітудний зумовлюється поглинанням у X-центрах. Теоретично і експериментально показано, що вклад фазового запису підвищується за рахунок вибіркового руйнування смуги поглинання центрів колоїдного типу і забезпечує підвищення ДЕ на 20~25%. В принципі, за рахунок вибіркового руйнування центрів забарвлення можливо отримати фазові решітки. Несінусоїдальність профіля решітки є наслідком

дифузійного характеру процесу запису, що також забезпечує підвищення ДЕ на 6–12%.

3.3. Ефект розсіяння у тривимірній пропускаючій дифракційній решітці.

При запису і відновленні тривимірних дифракційних решіток доводиться зіштовхуватись з такими несуттєвими для тонких решіток проблемами, як розсіяння світла у світлочутливому середовищі і пов’язані з цим крос- і інтермодуляційні шуми [262–264]. ДЕ в результаті цих процесів знижується, тому розсіяння, зазвичай, намагаються зробити якомога меншим. З іншої сторони, картина, що спостерігається при розсіянні світла об’ємними решітками, надзвичайно характерна і може суттєво полегшити юстування решіток. Це є важливим як для експериментальної роботи, так і для практичних застосувань, тому розглянемо ці явища.

Більшість наявних робіт присвячені дослідженню селективного розсіяння світла при реєстрації тривимірних динамічних решіток у фоторефрактивних кристалах двома пучками накачки [264–267]. Для вивчення ж ефектів розсіяння у стаціонарних решітках, що спостерігаються при їх відтворенні одним з пучків накачки, раніш застосовувались спеціально виготовлені товстошарові емульсії, товщина яких додатково зростає з набуханням [245]. В об’ємних же середовищах, таких як реоксан, ЛГК і ХСН, ці явища до нашого часу практично не вивчалися, хоча саме в них вони найбільш суттєві [269].

У якості об’ємного світлочутливого середовища ми використовували ЛГК, що містять F-центри, в яких ефект розсіяння виражений значно яскравіше, ніж у ХСН. Для розглянутого випадку, в основному, центрами, що розсіюють, є колоїдальні частки калію, яки створюються в результаті коагуляції F-центрів у процесі запису. Розсіяне світло від таких часток має широкий кутовий спектр і, будучі когерентним, інтерферує з основними світловими пучками, та створює додаткову інтерференційну картину. Таким чином, при голографічному запису у тривимірному реєструючому середовищі поряд з основною решіткою повинна записуватися також і дифракційна розсіююча структура.

Дифракція світла на таких решітках характеризується складною дифракційною картиною, що виникає внаслідок дифракції відновлюючого пучка на записаній структурі, що розсіює, і розсіюваного світла на структурі, що розсіює, та крос-решітки. Вона складається з дифракційних максимумів, світлих ліній, кола і дуги, кількість, розміри та орієнтація яких залежать від положення решітки відносно напрямку розповсюдження дифрагуючого світла.

Нехай відновлюючий промінь лежить у площині записуючих промінів. В залежності від кута φ, під яким він падає на решітку, ми побачимо різні відновлені дифракційні картини (Рис.3.21).

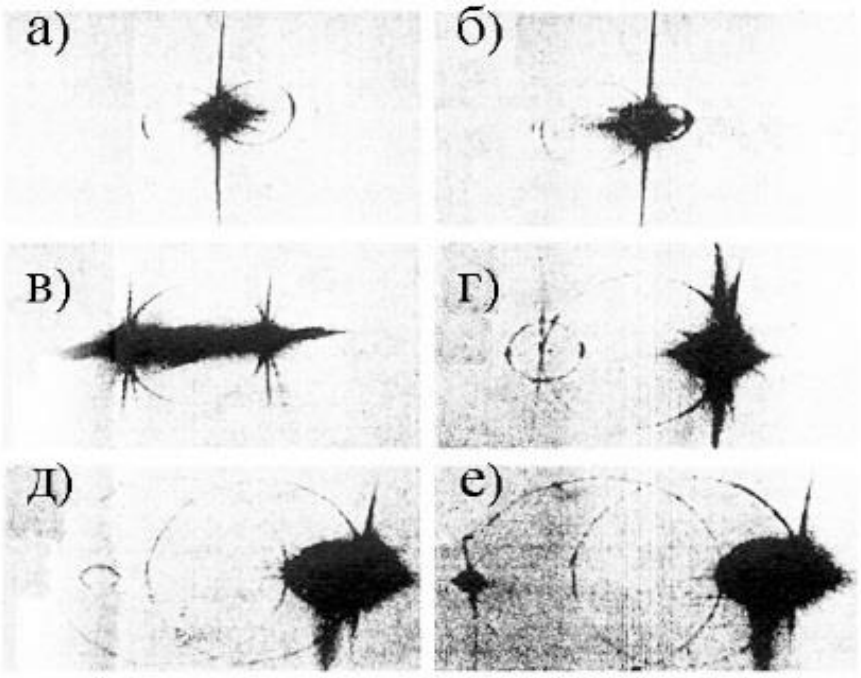

Рис.3.21. Відновлюючий промінь лежить у площині записуючих промінів. Кут падіння φ змінюється від 0 до 2θ.
а) $\varphi = 0$; *б*) $0 < \varphi < \theta$; *в*) $\varphi = \theta$; *г*), *д*) $\theta < \varphi < 2\theta$; *е*) $\varphi = 2\theta$.

Якщо відновлюючий промінь падає перпендикулярно до решітки, симетрично записуючим промінням, то і картина дифракції буде симетричною (Рис.3.21, *а*). Вона складається з подвійного кола розсіяння, які доторкаються одне до одного в нульовому порядку дифракції, і прямої лінії, яка проходить через нульовий порядок і є дотичною до них обох. Будемо наближувати падаючий промінь до якого-небуть з записуючих, тоді, за мірою зміни кута φ, одне коло буде зростати, а друге – зменшуватись (Рис.3.21, *б*) і зникне зовсім, коли кут φ досягне бреггівського (θ). У цьому випадку спостерігається одне кільце розсіяння і два дотичних до нього, що проходять крізь нульовий та перший порядок дифракції (Рис.3.21, *в*).

При подальшому підвищенні кута φ дифракційна картина змінюється так, як показано на Рис.3.21, *г, д, е*. Спочатку виникає кільце з центром у околиці першого порядку дифракції (Рис.3.21, *г*), потім кільце поблизу нульового порядку дифракції і, наостанок, четверте – між першим і другим порядками дифракції (Рис.3.21, *д*). Таким чином, при положенні решітки, коли відновлено другий порядок дифракції, спостерігається вже чотири кільця розсіювання (Рис.3.21, *е*). Автори [263], що спостерігали аналогічні явища у решітках, що записані на товстих фотографічних емульсіях, виявили тільки три кільця розсіювання. Поява третього кільця з центром у першому порядку дифракції пов'язана з несинусоідальністю решітки, включаючи до себе гармоніки вищих порядків з сильним зв'язком. Наші ж дослідження показали, що для несинусоідальних решіток з сильним зв'язком характерна поява не одного, а як мінімум двох додаткових кілець розсіювання.

Для пояснення явищ, що спостерігаються, зручно скористуватись відомим у рентгенівський кристалографії методом Евальду, модифікованим Рагнарссоном [263]. Нескінчене безструктурне записуюче середовище у просторі фурьє-перетворення описується точкою, яку ми означимо як O. Кожний існуючий у середовищі промінь описується хвильовим вектором, напрямок розповсюдження якого співпадає з напрямком розповсюдження променя, і довжиною, пропорційною $1/\lambda$. Опишемо з точки O сферу радіусом $1/\lambda$, яка носить назву сфери Евальда. Отже, проекція сфери Евальда і хвильових векторів на

площину записуючих променів відображена на Рис.3.22, *а*. Штрихами означені хвильові вектори записуючих світлових полів $\vec{K}r_1$ і $\vec{K}r_2$, що падають на реєструюче середовище, розташоване у центрі сфери O, і розсіюваних середовищем $\overrightarrow{K^*}r_1$, $\overrightarrow{K^*}r_2$. Модулі ж всіх хвильових векторів описують сфери з центрами у точках Br_1, Br_2 і B^*r_1, B^*r_2, що перетинають площини записуючих променів зі сферами цих хвильових векторів Рис.3.22,*а* відображені дугами Sr_1, Sr_2 і S^*r_1, S^*r_2.

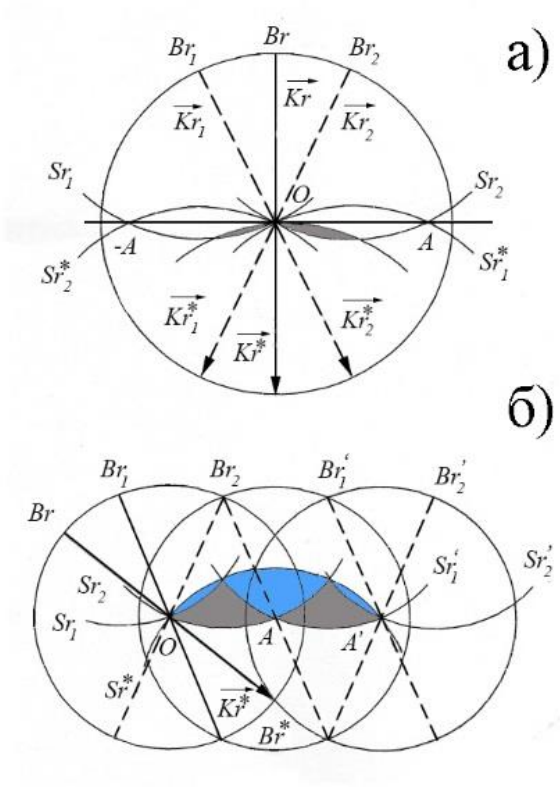

Рис.3.22. Проекція сфери Евальда і хвильових векторів на площину записуючих променів: а) – синусоидальна решітка ; б)– присутність вищих гармонік.

У реєструючому середовищі ці чотири хвильових вектора існують одночасно і завдяки когерентності також присутні суми і різниці векторів. Нас цікавлять тільки різниці між початковим і

розсіюваним уперед хвильовими векторами, що являють стаціонарне гармонічне розподілення інтенсивності поля і є векторами голографічної решітки. Тоді просторовий спектр основної (крос-решітки) буде представлено трьома точками *A*, *O*, – *A* (Рис.3.22, *а*).

Просторовий спектр шумових решіток більш складний. Початок усіх хвильових векторів решіток лежить у точці O, а кінці будуть розташовані на сферах $Sr_1, Sr_2, S^*r_1, S^*r_2$, які називаються спектральними. Спектральні сфери Sr_1 і S^*r_1 описують решітки, які виникають в результаті інтерференції проміня $\vec{K}r_1$ з розсіяним променем $\vec{K}r_2$. Відповідно, сфери Sr_2 і S^*r_2 є результатом інтерференції променя $\vec{K}r_2$ з розсіяним променем $\vec{K}r_2$ у околиці точки O буде також спектральна область пов'язана з інтермодуляційними шумами, які ми не розглядаємо.

Зчитування голограми ілюструється наступним образом. Частина відновлюваного пучка $\vec{K}r$ (Рис.3.22, а), яка проходить крізь голограму, є хвильовим вектором $\overrightarrow{K^*r}$ і досягає спостерігача у своїй кінцевій точці B^*r. Сфера хвильового вектора $\overrightarrow{K^*r}$ навколо точки точки B^*r, у цьому випадку, перетне спектральні сфери Sr_1 і Sr_2 по двум колам. Початки всіх відновлених хвильових векторів будуть лежати у точках перетинання, а кінці – у точці B^*r, що видповідає виконанню умов Брегга для дифракції на записаній структурі, що розсіює. Тому спостерігач бачить два світлих кільця по різні боки променя, що відновлює (Рис.3.21, *а*, *б*).

Поява третього і четвертого кілець розсіювання повязана з несінусоїдальністю решітки. Якщо врахувати присутність вищих гармонік, то голограма описується вже не однією сферою Евальда, а трьома. Дві додаткові, зсунуті відносно першої, на вектор кросрешітки, тобто побудовані з першого і другого порядків дифракції A і A'.

Якщо кут падіння відновлюючого променя більше бреггівського, то сфера хвильового вектору $\overrightarrow{K^*}r$ навколо точки B^*r перетне за колами вже чотирьох сфер з точками Br_1 і Br_2, $,Br_1{}'$ і $Br_2{}'$ (Рис.3.22, *б*), і спостерігач побачить чотири світлих кільця (Рис.3.21, *д*, *е*).

На Рис.3.21, *а*, *б* крім двох кілець розсіяння спостерігається ще вертикальна лінія. Ми вважаємо, що ця лінія відповідає перетинанню сфери S^*r хвильового вектору $\overrightarrow{K^*}r$ зі сферами S^*r_1 і S^*r_2. Лінії перетинання цих сфер являють собою кола, що лежать у площині, перпендикулярній до площини розсіяння (Рис.3.22). Центральна ж вертикальна лінія на Рис.3.21, *а*, є накладенням двох інших кіл і її поведінка при поворотах відновлювального променю повністю підтверджує таке припущення (Рис.3.23, *а*). Коли відновлено перший порядок дифракції, то в силу симетричності, аналогічні лінії проходять і крізь нього.

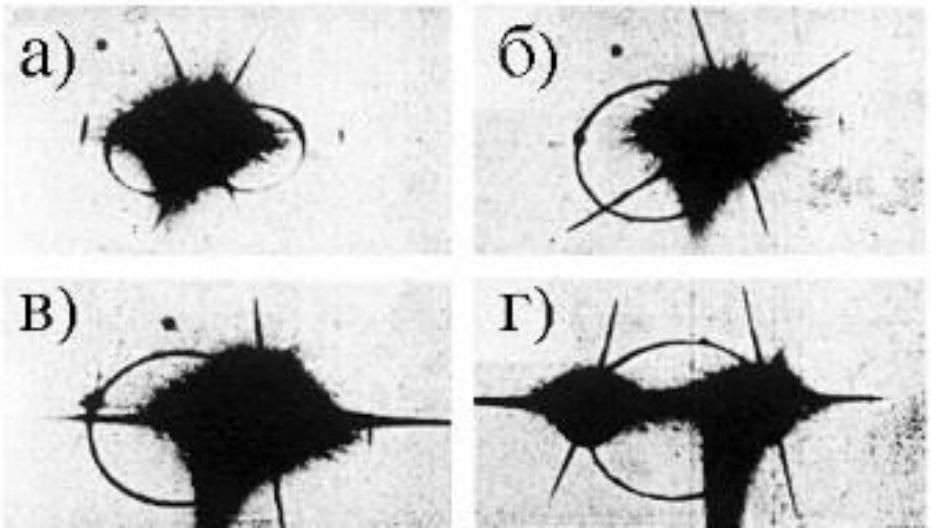

Рис.3.23. Промінь, що відновлює, виведений з площини променів, що записують. Кут падіння φ у площині променів, що записують, змінюється від 0 до бреггівського (θ):
а) $\varphi = 0$; *б*) $0 < \varphi < \theta$; *в*) $\varphi \approx \theta$; *г*) $\varphi > \theta$.

Якщо промінь, що відновлює, відхиляється уверх або донизу на деякий кут від площини падіння записуючих променів, то центральна вертикальна лінія дифракційної картини розділяється на дві схрещувальні дуги (Рис.3.23, *а*) і кут між ними пропорційний куту відхилення відновлюючого пучка, а кільця розсіяння, у свою чергу, зберігають у першому наближенні свої геометричні розміри, зміщуються уверх або донизу, відповідно.

Хід зміни дифракційної картини у цьому випадку при обертанні решітки навколо осі, що перпендикулярна до площини падіння записуючих променів, показана на Рис.3.23, *а, б, в, г*. За початкове обране положення, при якому спостерігається симетрична картина дифракції (Рис.3.23, *а*). При обертанні решітки діаметр одного кільця розсіяння збільшується, а іншого – зменшується (Рис.3.23, *б*). Коли кут падіння відновлюючого

променя наближається до бреггівского, одна зі схрещуваних ліній (в залежності від напрямку обертання решітки) розширюється, та перетворюється у смугу і починає наближуватися до площини записуючих промінів (Рис.3.23, *в*, *г*). При досягненні кута Брегга (інтенсивність першого порядку максимальна) смуга стає горизонтальною, проходить крізь нульовий та перший порядок дифракції, і максимум розширюється.

Якщо в цьому положенні почати нахилом решітки повертати відновлюючий промінь у площину падіння записуючих промінів, то смуга ще більш розширюється. Потім, при досягненні площини падіння записуючих променів, розсіяний світловий потік, формуючий цю смугу, рівномірно розподіляється по всій полусфері за площину решітки (лінія зникає). Це відповідає відновленню решіткою всього розсіяного світла.

Аналогічна смуга виникає і при відновленні тривимірної голограми реальних об’єктів, що мають достатні кутові розміри, як це було показано у [269]. Однак у цьому випадку довжина цієї лінії у виді смуги відновленого зображення обмежена розмірами об’єкту. У нашому ж випадку, оскільки голограма розсіяного світла еквівалентна голограмі дуже широкого дифузно розсіючого об’єкту, ця лінія спостерігається повністю, так же, як і парна їй, проходить крізь нульовий порядок.

Крім розглянутих дуг і кілець у дифракційній картині спостерігаються також слабкі лінії, що є аналогами відомих у рентгенівській кристалографії ліній Косселя. Вони проходять

паралельно одна одній крізь $+1-$ й і $-1-$ й порядки дифракції і багаторазово розсіяного ізотропного світла на крос-решітці.

Розглянута нами модель підтверджується також і картинами розсіяння, що спостерігаються нами у випадку, коли довжини хвиль світла, що використовується для запису і зчитування голограми, різні. На Рис.3.24 показані картини розсіяння для голограм, що записані синім лазером ($\lambda = 488$ нм), а зчитаної красним ($\lambda = 633$ нм).

Тоді радіус сфери S^*r хвильового вектору $\overrightarrow{K^*}r$ буде відмінним від радіусу сфер S^*r_1 і S^*r_2. Лінії перетинання цих сфер представляють собою кола, поєднати які вже неможливо. В цьому випадку вертикальні лінії (Рис.3.23, *а*) перетворюються у дуги (Рис.3.24, *а*), поведінка яких при повороті (Рис.3.24, *б*, *в*, *г*) повністю відповідає нашій моделі.

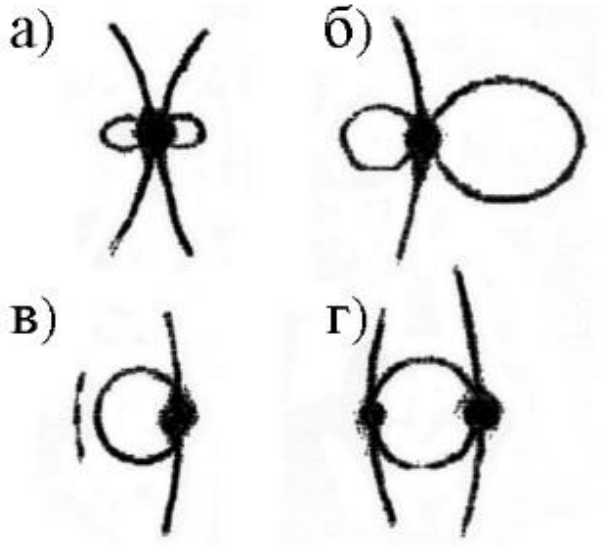

Рис.3.24. Картини розсіювання для голограми, що записана синім лазером ($\lambda = 488$ нм), а зчитана красним ($\lambda = 633$ нм).

Промінь, що відновлює, лежить у площині записуючих променів; *а*) $\varphi = 0$; *б*), *в*) $0 < \varphi < \theta$; *г*) $\varphi = \theta$.

Таким чином, як слідує з отриманих результатів, при голографічному записі у об’ємному реєструючому середовищі формується розсіююча структура, дифракція на якій характеризується значно більш широким спектром властивостей, ніж ті властивості, що спостерігаються у тонких або товстошарових голограмах [263]. Записана розсіюча структура є шумовою, вона знижує ДЕ і контраст голограми, але може бути і корисною для деяких застосувань. Наприклад, по зміні картини дифракції, що спостерігається на екрані, для структури, що розсіює, виникає можливість здійснити просторову орієнтацію і попереднє юстування глибоких голограм, що є важливим, так як їх кутова селективність може складати менше кутової хвилини.

У [269] вже використовували для настроювання системи зчитування глибоких голограм ефект часткового їх відновлення. Для орієнтації у вертикальній площині використовували обертання смуги відновленого зображення, а у горизонтальній – її ширину. У нашому випадку для орієнтації можна використовувати не тільки обертання і зміну ширини цієї лінії, що має у шумових голограмах яскраво виражений характер, але і зміну розмірів, орієнтації і кількості розсіяних кілець. Це розширює можливості метода і дозволяє здійснити його автоматизацію.

ГЛАВА 4. ОПТОЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ НА ОСНОВІ ТРИВИМІРНИХ ПРОПУСКАЮЧИХ ДИФРАКЦІЙНИХ СТРУКТУР

Тривимірні пропускаючі дифракційні структури (ТПДС) оптичного діапазону, які являють собою комбінацію з найпростіших тривимірних дифракційних решіток, в порівнянні з двовимірною дифракційною решіткою, забезпечили їм при дифракції світла набування наступних відмітних властивостей [177, 178, 182, 190, 270]:

– при дифракції монохроматичного світла на тривимірній голографічній дифракційній решітці спостерігається тільки один дифракційний максимум і, отже, в результаті дифракції утворюються тільки два промені – проходячий і дифрагований;

– при зміні кута падіння променя на тривимірну решітку відбувається енергообмін між проходячим і дифрагованим променями і їх інтенсивності змінюються, просторовий же напрям поширення цих променів зберігається. Перекачування енергії між променями може досягати 100%;

– при дифракції білого колімованого пучка світла, що падає під деяким кутом на решітку, дифракція спостерігається тільки для світла певної довжини хвилі, що задовольняє умові Брегга.

Наявність таких відмінних властивостей у ТПДС дозволяє використовувати їх в якості голограмних оптичних елементів (ГОЕ) для різних оптоелектронних пристроїв, що мають унікальні властивості, недосяжні іншими способами [271–277]. Метою нашого подальшого викладу є розгляд оптоелектронних пристроїв,

запропонованих нами [278-285], в яких ГОЕ представляють собою ТПДС.

4.1. Пристрій для амплітудної модуляції і фазово-амплітудного перетворення світлової хвилі.

Істотними елементами багатьох оптоелектронних пристроїв є оптичні модулятори, за допомогою яких можна цілеспрямовано змінювати параметри оптичного випромінювання – амплітуду, частоту, фазу, площину поляризації.

Принцип роботи оптичних модуляторів і, відповідно до цього, способи модуляції світла, засновані на використанні різних фізичних ефектів, таких, як оптоелектричний, магнітооптичний та ін. [286, 287]. Ці ефекти, що описують взаємодію світла з речовиною при дії різних фізичних факторів, дозволяють, зокрема, управляти величиною показників заломлення і поглинання, довжиною оптичного шляху світла в речовині, що і дає можливість здійснювати з їх допомогою модуляцію світла.

Пропонований спосіб заснований на селективній властивості тривимірної голографічної дифракційної решітки, що полягає в залежності величини інтенсивності світлових потоків, що вийшли з решітки: $I_{Д}$ – дифрагованого і $I_{П}$ – пройшовшого, від кута падіння $\varphi = \theta + \delta$ на нього вихідного світлового потоку I_0. Для випадку чисто фазової решітки з ДЕ $\eta = 0{,}5\,(50\%)$, такі залежності представлені на Рис.4.1.

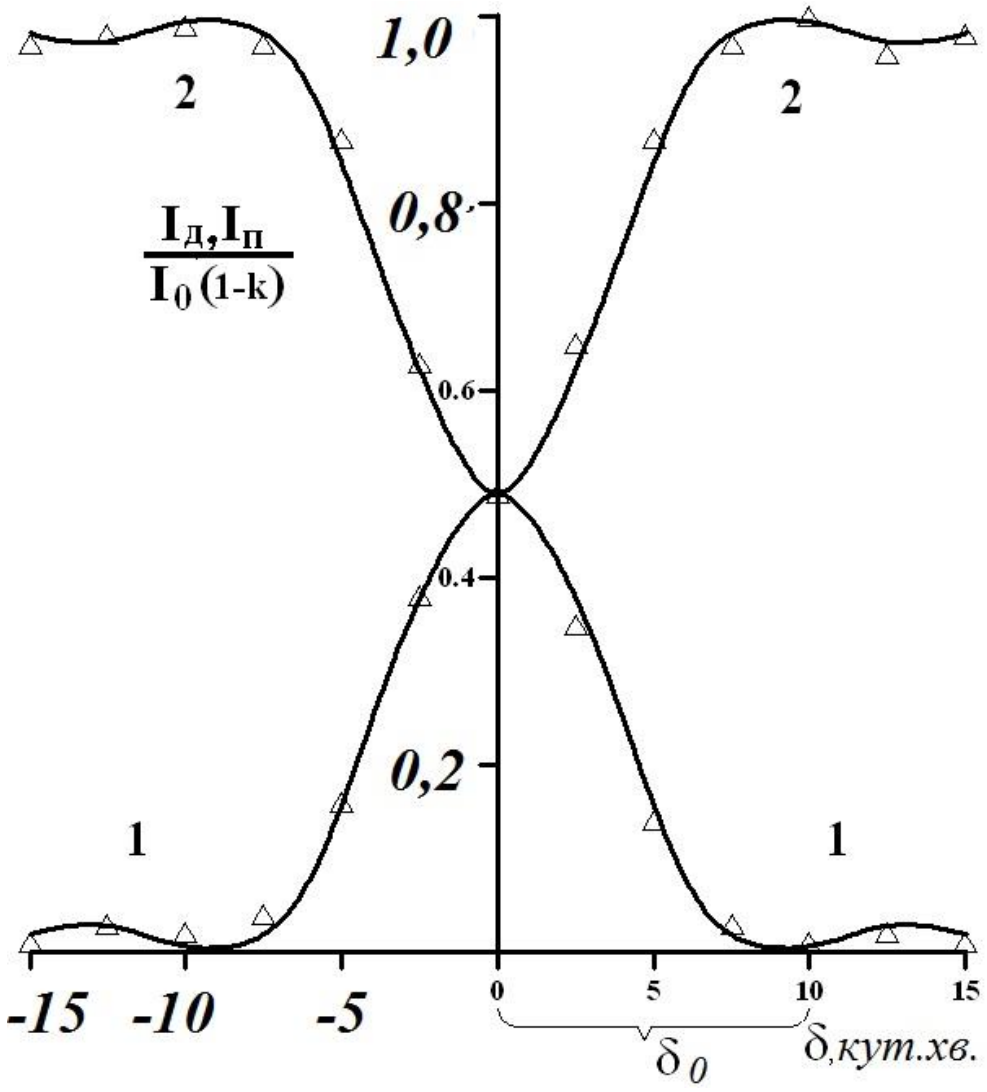

Рис.4.1. Кутова залежність світлових потоків: 1– дифрагованого $I_Д$, 2 – проходячого $I_П$, від зміни кута падіння на решытку світлового потока I. Суцільна лінія – теоретична розрахована за формулами (4.1) і (4.2), символ Δ – експериментальні значення.

Криві 1 і 2 відповідно з [278] описуються формулами:

$$I_п = (1-k)I_0\left[\cos^2\left(\xi^2\delta^2+\nu^2\right)^{\frac{1}{2}}\right.$$

$$\left.+\,\xi^2\delta^2\left(\xi^2\delta^2+\nu^2\right)^{-1}\sin^2\left(\xi^2\delta^2+\nu^2\right)^{\frac{1}{2}}\right], \qquad (4.1)$$

$$I_{\text{д}} = (1-k)I_0\left[\sin^2\left(\xi^2\delta^2+\nu^2\right)^{\frac{1}{2}}\right]\left(1+\frac{\xi^2\delta^2}{\nu^2}\right)^{-1}, \qquad (4.2)$$

де $\xi = \frac{2\pi\bar{n}L\sin\theta}{\lambda}$, $\nu = \arcsin\left[\frac{I_\partial(\theta)}{I_0(1-k)}\right]^{\frac{1}{2}} \approx \arcsin[\eta]^{\frac{1}{2}}$, $\bar{n}$ – усереднений показник заломлення решітки, L – товщина решітки, λ – довжина хвилі модульованого випромінювання, k – коефіцієнт відбиття решітки.

Модуляція інтенсивності дифрагованого і пройшовшого оптичного випромінювання відбувається в результаті зміни в часі величини кута $\delta = \delta_0 f(\omega t)$. Тут δ_0– величина кутової селективності решітки (Рис.4.1), $f(\omega t)$ – періодична функція, що задає режим модуляції.

Кут δ можна змінювати двома способами:

1) різною часовою орієнтацією решітки щодо падаючого променя, або

2) скануванням світлового потоку по куту в межах кутової селективності решітки (δ_0).

На Рис.4.2, (крива 1) наведені результати модуляції світлового потоку He-Ne лазера (λ = 632,8 *нм*) для першого випадку, коли в якості модулятора використана тривимірна голографічна дифракційна решітка з кутовою селективність $\delta_0 = 9$ кут. хв. і $\eta = 0{,}5\ (50\%)$.

Модулюючим сигналом є змінна напруга синусоїдальної форми, що подається на поворотний пристрій, на якому закріплена решітка.

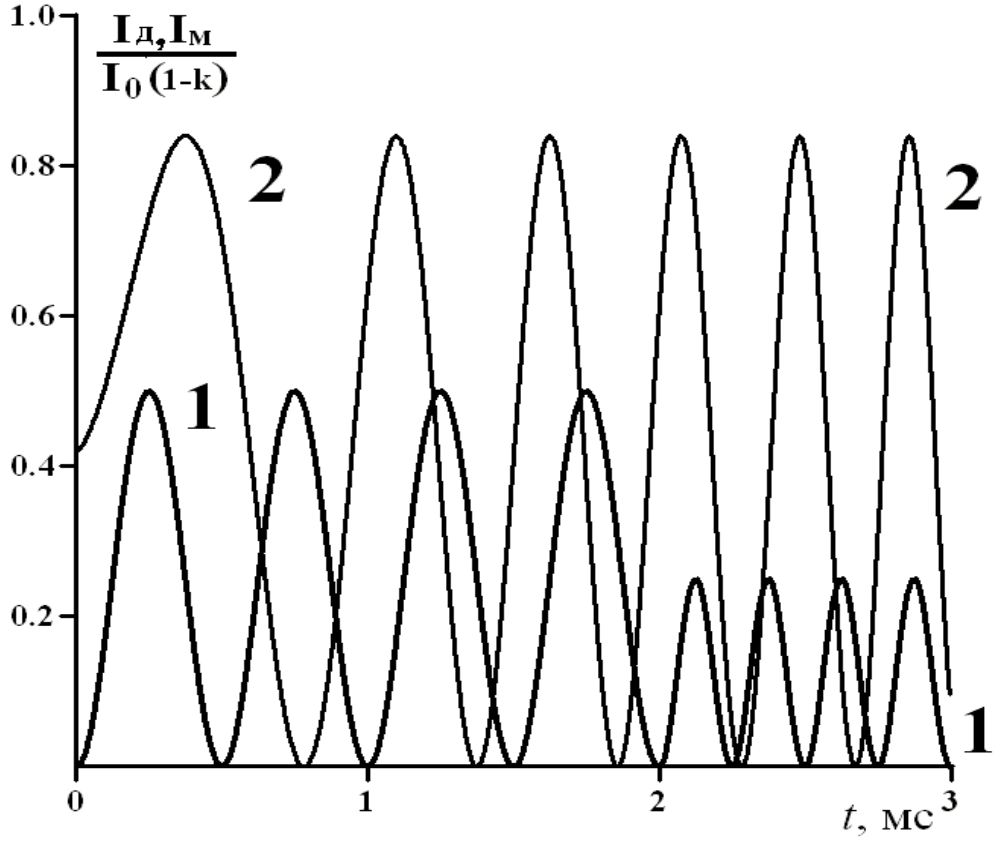

Рис.4.2. Модуляційний світловий потік: 1 – $I_Д$ за однопроменевою схемою, 2 – $I_М$ за двопроменевою схемою.

Як випливає з Рис.4.2, (крива 1), фаза промодульованого світлового сигналу не залежить від амплітуди і частоти модуляції. Такої властивісті не має, наприклад, акустооптичний спосіб модуляції, що використовує для модуляції динамічну тривимірну дифракційну решітку. При модуляції світла за його допомогою фаза змінюється в залежності від величини амплітуди і частоти промодульованого сигналу [269, 287].

Розглянутий спосіб модуляції, так як і акустооптичний, забезпечує модуляцію інтенсивності по відношенню до падаючого світлового потоку I_0 тільки в межах величини ДЕ решітки і для

досягнення 100% модуляції вихідного світлового потоку необхідно використовувати об'ємну решітку з $\eta = 100\%$ (за умови, що $k = 0$).

Виготовлення таких решіток є досить складним і не завжди технічно здійсненним завданням. Однак, якщо для модуляції використовується оптичне випромінювання, що володіє в якійсь мірі просторовою когерентністю, то за допомогою стаціонарної об'ємної дифракційної решітки можна досягти 100% модуляції при $k = 0$ і для решітки з $\eta = 50\%$. В цьому випадку модуляція створюється за рахунок зміни фази в одному з пучків, що вийшли з решітки – $I_Д$ або $I_П$, які, в свою чергу, за допомогою дзеркал пропускаються через решітку в зворотному напрямку, так як це показано на Рис.4.3.

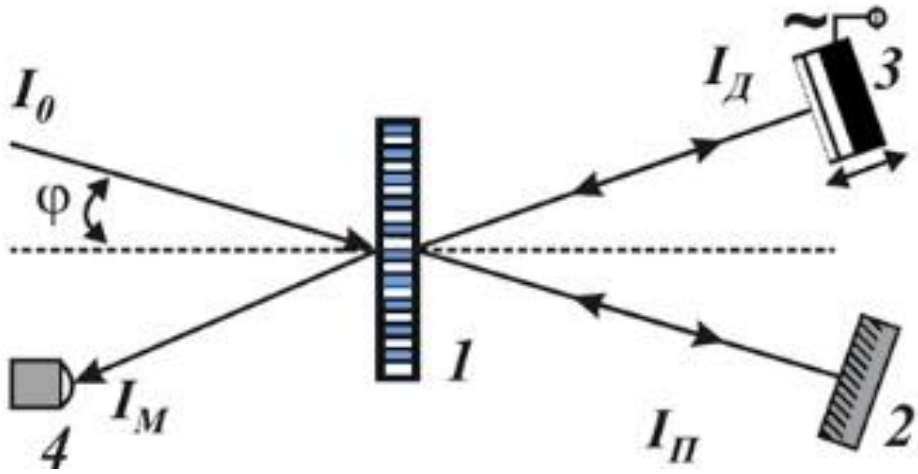

Рис.4.3. Двопроменева схема модуляції оптичного випромінювання: 1 – тривимірна дифракційна решітка; 2 – дзеркало; 3 – дзеркало на п'єзокераміці; 4 – фотоприймач.

Як видно з цього рисунку, вийшовший з решітки пучок I_M являє собою результат інтерференції двох пучків – одного, що пройшов – $I_П(L)$, і дифрагованого – $I_Д(L)$. Отже, в цьому випадку

для амплітуди A_M вийшовшого з решітки пучка I_M можемо записати:

$$A_M = A_Д(L)e^{-i(Ф_П-\Delta\varphi)} + A_П(L)e^{-iФ_Д}, \quad (4.3)$$

де $A_Д(L)$ і $Ф_П$ – амплітуда і фаза пройшовшого через решітку пучка $I_П$. $A_П(L)$ і $Ф_Д$ – амплітуда і фаза дифрагованого на решітці пучка $I_П$; $\Delta\varphi$ – фазова неузгодженість між пучками $I_Д$ і $I_П$, що створена п'єзокерамікою (Рис.4.3).

У разі чисто фазової решітки для амплітуд $A_Д(L)$ і $A_П(L)$ відповідно до [182] маємо:

$$A_Д(L) = A_Д \cos\nu, \quad (4.4)$$

$$A_П(L) = iA_П \sin\nu\,. \quad (4.5)$$

Підставляючи (4.4) і (4.5) в (4.3) і помножуючи $A_М$ на комплексно сполучену величину $A^*_М$, після нескладних перетворень для інтенсивності вийшовшого з решітки пучка $I_М$ отримуємо:

$$I_М = A_М A^*_М$$
$$= I_Д\cos^2\nu + I_П\sin^2\nu$$
$$- 2\left(I_Д I_П\right)^{\frac{1}{2}}\cos\nu\,\sin\nu\,\sin\left(Ф_П - Ф_Д - \Delta\varphi\right) =$$
$$= 2I_0(1-k)\,\eta\,(1-\eta\,)\left[1 - \sin\left(Ф_П - Ф_Д - \Delta\varphi\right)\right].$$

Дифрагований пучок $A_П(L)$ формується в результаті відбиття пучка $I_П$ від оптично більш щільних площин решітки, де $n = \bar{n} + \Delta n$. Відомо [192], що в цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і отже $Ф_П - Ф_Д = \pi$ тоді для $I_М$ остаточно отримуємо:

$$I_М = 2I_0(1-k)\,\eta\,(1-\eta\,)[1 - \sin(\Delta\varphi)]. \quad (4.6)$$

Як випливає з (4.6), модуляція $I_{\text{М}}$ при зміні фазової неузгодженості між пучками $\Delta\varphi$ відбувається за синусоїдальним законом і при $\eta = 0{,}5,\ k = 0$ величина модульованого сигналу становить максимум: $I_M = I_0$, тобто 100%.

На Рис.4.2, (крива 2) показана залежність інтенсивності випромінювання He-Ne лазера I_M від зміни фаз одного з пучків $I_{\text{Д}}$, або $I_{\text{П}}$, для тривимірної дифракційної решітки, з $\eta = 50\%$. Зміна фази здійснювалась електрооптичним пристроєм або дзеркалом, закріпленим на п'єзокераміці. Як випливає з рисунку, величина модульованого сигналу, в нашому випадку, не досягає 100% по відношенню до падаючого світлового потоку, а становить ≈85%. Це пов'язано з втратами, які відбуваються при відбитті світлового потоку від решітки та дзеркал, а також з недостатньо точним узгодженням хвильових фронтів світлових потоків $I_{\text{Д}}$ і $I_{\text{П}}$.

Представляється можливим застосовувати такі пристрої і в якості фазово-амплітудного перетворювача, для аналізу фазових модуляцій сигнальної хвилі. У загальноприйнятих схемах фазово-амплітудних перетворювачів суміщення по фронту сигнальної і опорної хвиль викликає великі технічні труднощі і втрати в інтенсивності [12, 284]. При використанні даної схеми на основі тривимірної дифракційної решітки ці умови виконуються автоматично. Налаштування на смуги нескінченної ширини, навіть для довільних фронтів опорної і сигнальної хвиль, не становить жодних труднощів. Це істотно, коли фронт сигнальної хвилі зазнає спотворення при переході через тестоване середовище, наприклад, у лазерно-допплерівській анемометрії. У такому випадку величина

фазового зсуву визначається не за зсувом смуг дифракційної картини, а за зміною інтенсивності одного з дифрагованих потоків, що значно підвищує величину корисного сигналу та полегшує автоматизацію процесу спостережень. Схематичне використання решіток у передаючих трактах оптичних систем лазерних допплерівських анемометрів (ЛДА) показано на Рис.4.4, *а*, а у інверсно-диференційній схемі приймального тракту ЛДА на Рис.4.4, *б*.

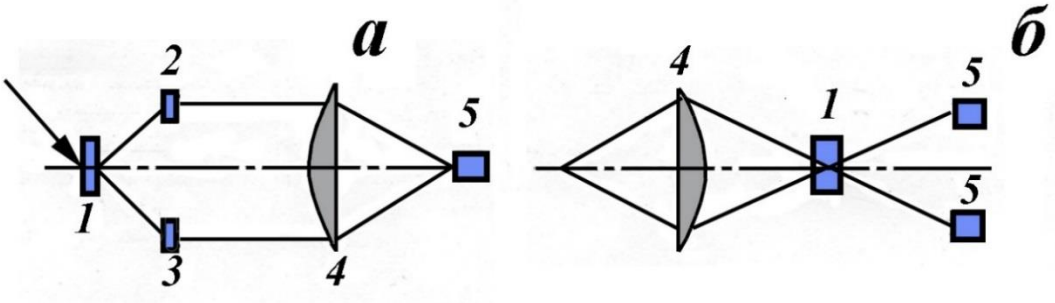

Рис.4.4. Схема використання тривимірних пропускаючих дифракційних решіток у передавальних (*а*) і приймальних (*б*) трактах ЛДА. 1, 2, 3 – тривимірні решітки, 4 – лінзи, 5 – фотоприймачі.

Як випливає з Рис.4.4, *б*, використання решіток забезпечує два незалежні канали для включення приймачів випромінювання і, відповідно, високу роздільну здатність. Лабораторні випробування показали, що на частоті допплерівського сигналу 100 *кГц* роздільна здатність становить величину менше 1 *кГц*. Від значення цього параметра залежить точність вимірювання частоти допплерівського сигналу, а, отже, точність вимірювання швидкості.

Відмінними рисами оптичних схем ЛДА з використанням решітки є:

– простота і дешевизна у виготовленні (особливо у порівнянні зі схемами з використанням призм Волластона або їм подібних);

– стабільність в роботі (стійкість до температурних впливів вібраційного характеру);

– можливість вирівнювання інтенсивності променів в точці перетину, що істотно впливає на величину сигналу;

– можливість побудови двокомпонентних оптичних схем (при використанні лазерів, що генерують випромінювання з двома або більше довжинами хвиль або при використанні розділових елементів, що містять в об’ємі декілька підрешіток).

Застосування комбінацій дифракційних решіток, записаних в об’ємі одного реєструючого середовища [174, 288, 289], дозволяє легко реалізувати багатокомпонентні лазерні допплерівські анемометри.

4.2. Оптико-електронні пристрої для вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні.

Для вирішення різних прикладних задач, що виникають в процесі розвитку науки і техніки, наприклад, в тунельній мікроскопії, при розробці принципів запису інформації на нанометровому і атомарному рівнях, а також при створенні мініатюрних елементів напівпровідникових пристроїв і інтегральних схем, необхідно проводити вимірювання лінійних переміщень з точністю до кількох ангстрем в автоматичному режимі зі зворотним зв'язком [290, 291].

Відомі оптичні системи забезпечують точність вимірювання не більше декількох нанометрів [292]. Нами пропонуються методи

вимірювання лінійних переміщень, що використовують методи, описані в [279, 280], і точність яких складає кілька ангстрем.

Зазначені методи засновані або на вимірюванні зсуву тривимірної пропускаючої голографічної дифракційної решітки, яка жорстко закріплюється на переміщуваному об'єкті, щодо інтерференційної картини, утвореної сходженням двох лазерних променів, що перетинаються, під кутом Брегга для даної решітки (контактний метод), або вимірюванні лінійного зміщення об'єкта безконтактним методом, коли решітка не пов'язана з об'єктом, що переміщується. Розглянемо докладно обидва методи.

4.2.1. Контактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні.

Практична реалізація даного методу показана на Рис.4.5.

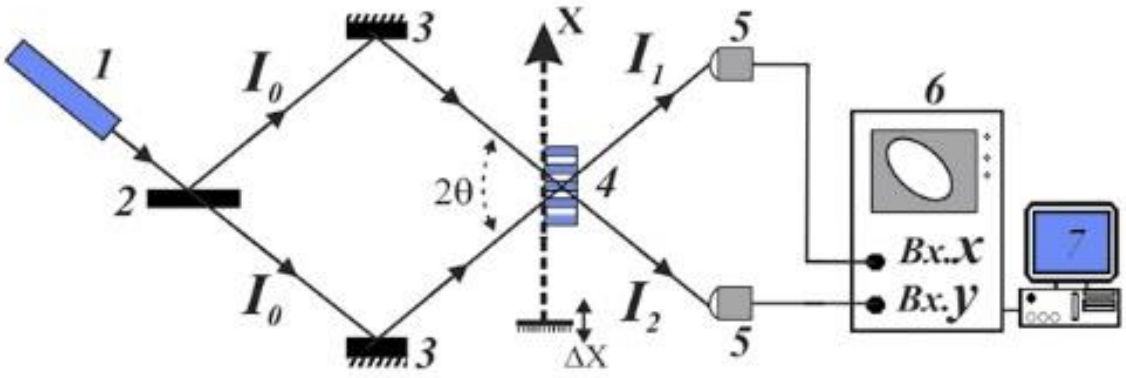

Рис.4.5. Принципова схема вимірювання лінійних переміщень (контактний метод).

1 – лазер, 2 – поділювач, 3 – дзеркала, 4 – тривимірна пропускаюча голографічна дифракційна решітка, 5 – фотоприймачі, 6 – осцилограф, 7 – комп'ютер, 8 – аналізатор.

Найкращі результати досягаються, якщо решітка записується інтерференційним полем, відносно якого і відбувається переміщення решітки. Використовувана решітка має бути амплітудно-фазовою, амплітудна складова решітки дозволяє прибрати неоднозначність при визначенні напрямку зсувів, але вона не має бути значною (щоб не дуже знижувати дифракційну ефективність решітки).

Як випливає з теорії дифракції на тривимірній решітці (див. 3.2.2), інтенсивності виходячих з решітки променів I_1 і I_2 (Рис.4.5) по-різному залежать від зсуву Δx решітки, щодо зчитуваної інтерференційної картини, і, визначаються виразами

$$I_1 = I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos\Delta\varphi - \sin 2\nu \sin\Delta\varphi], \quad (4.7)$$

$$I_2 = I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right)[ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos\Delta\varphi + \sin 2\nu \sin\Delta\varphi], \quad (4.8)$$

де: $\nu_a = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2\cos\theta}$; $\nu = \frac{\pi\Delta n_0 L}{\lambda\cos\theta}$; I_0 – інтенсивність падаючих променів, що утворюють зчитуючу інтерференційну картину; θ – кут, під яким падають на решітку промені I_0, що є для неї бреггівським кутом; $\bar{\alpha}$ – середній коефіцієнт поглинання в решітці; L – товщина решітки; Δn_0 і $\Delta\alpha_0$ – амплітуди модуляції, відповідно, середніх значень коефіцієнтів заломлення і поглинання; λ – довжина хвилі; $\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta x}{d}$ – фазова неузгодженість між решіткою і зчитуючою

інтерференційною картиною, обумовлена зміщенням решітки на Δx вздовж осі Ox; $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ – період решітки.

Аналіз залежностей I_1 і I_2 від фазової неузгодженості $\Delta\varphi$ і, відповідно, отримання аналізатором 8 (Рис.4.5) значень зсуву решітки (об'єкта) Δx здійснюється шляхом обробки їх на комп'ютері відповідно до формул (4.7) і (4.8).

Розглянемо тепер, яку криву буде описувати кінець вектора *I*, якщо його проекції на осі *x* і *y* задаються значеннями I_1 і I_2, обумовленими формулами (4.7) і (4.8), при зміні фазової неузгодженості $\Delta\varphi$ від 0 до 2π.

Як слідує з (4.7) і (4.8), при різниці фаз $\Delta\varphi = 0, \pi$ і 2π інтенсивності I_1 і I_2 рівні, незалежно від співвідношення амплітудного (ν_a) і фазового (ν) внеску у дифракцію. Тому, в цьому випадку кінець вектору I, якщо його проекції на входи x і y осцилографа 6 (Рис.4.5) задаються значеннями I_1 і I_2, зазначені формулами (4.7) і (4.8) завжди знаходяться на прямій OO_1, що проходить через початок координат під кутом 45^0 (Рис.4.6). При $\Delta\varphi = 0$ або 2π величина I мінімальна (кінцю вектора I відповідає точка 1 на прямій OO_1), а при $\Delta\varphi = \pi$ – максимальна (кінцю вектора I відповідає точка 2 на прямій OO_1), (Рис.4.6).

Якщо ж перейти до системи координат у якій вісь Ox співпадають з прямою OO_1, а її початок зміщений відносно точки O (Рис.4.6) на відрізку $OO_1 = x_0$:

$$x_0 = \sqrt{2} I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) ch2\nu_a,$$

тоді координати x і y будь якої точки в цій системи координат задаються виразами

$$x = -\sqrt{2}I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) sh2\nu_a \cos\Delta\varphi, \qquad (4.9)$$

$$y = -\sqrt{2}I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin\Delta\varphi. \qquad (4.10)$$

Звідси, виключаючи $\Delta\varphi$, отримуємо, що траекторія, яку описує кінець вектора I, при зміні $\Delta\varphi$ від 0 до 2π, являє собою еліпс:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1, \qquad (4.11)$$

де

$$a = \sqrt{2}I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) sh2\nu_a, \qquad (4.12)$$

$$b = \sqrt{2}I_0 exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu. \qquad (4.13)$$

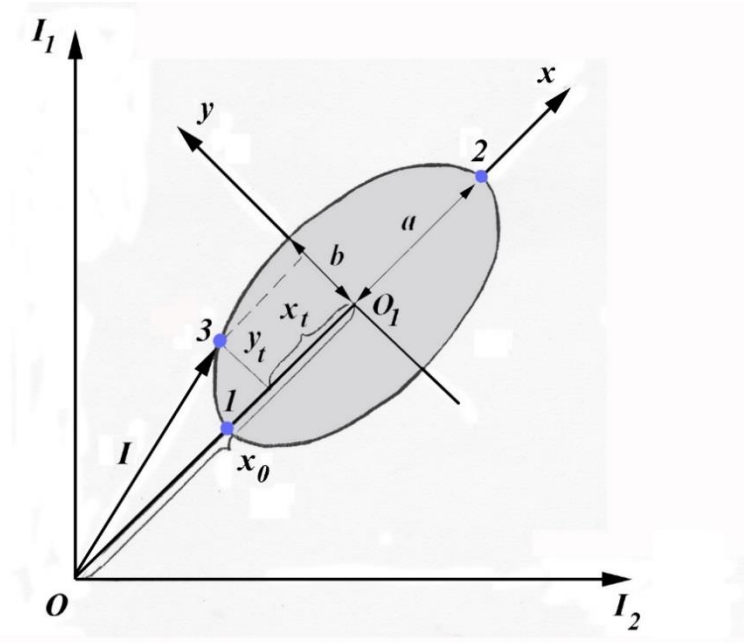

Рис.4.6. Траекторія, яку описує кінець вектора I при зміні фазової неузгодженості між пучками від 0 до 2π.

Визначаючи для цього еліпса величини півосей a і b, і координати точки кінця вектора I в будь-який момент часу x_t і y_t, (наприклад, точки 3 Рис.4.6), з (4.9) і (4.10) можна визначити зміщення Δx решітки (об'єкта) відносно положення, при якому $\Delta\varphi = 0$ (точка 1 на Рис.4.6)

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta x}{d} = arctg\left(\frac{y_t}{x_t}\cdot\frac{a}{b}\right).$$

Звідси

$$\Delta x = d\cdot arctg\left(\frac{y_t}{x_t}\cdot\frac{a}{b}\right). \qquad (4.14)$$

Вимірювання значно спрощуються, якщо підібрати решітку, для якої $a = b$, а траєкторія є колом. У цьому випадку маємо

$$\Delta x = d\cdot arctg\left(\frac{y_t}{x_t}\right). \qquad (4.15)$$

Напрямок зсуву решітки по осі Ox визначається по тому, як зміщується промінь осцилографа на еліпсі – за годинниковою, або проти годинникової стрілки.

З'ясуємо середньоквадратичну похибку визначення Δx. Величини y_t і x_t одного порядку і відносні похибки їх визначення однакові:

$$\frac{\Delta y_t}{y_t} = \frac{\Delta x_t}{x_t} = \sigma.$$

Тоді з урахуванням виразу (4.15), середньоквадратична похибка вимірювання величини Δx обчислюється за формулою:

$$\Delta(\Delta x) = d\sqrt{\left(\frac{1}{1+\left(\frac{y_t}{x_t}\right)^2}\right)^2\frac{\Delta y_t^2}{x_t^2}+\left(\frac{1}{1+\left(\frac{y_t}{x_t}\right)^2}\right)^2\frac{y_t^2}{x_t^2}\Delta x_t^2}$$

$$=\frac{d}{1+\left(\frac{y_t}{x_t}\right)^2}\sqrt{\sigma^2\frac{y_t^2}{x_t^2}+\sigma^2\frac{y_t^2}{x_t^2}}=\frac{\sqrt{2}d\sigma\frac{y_t}{x_t}}{1+\left(\frac{y_t}{x_t}\right)^2}. \qquad (4.16)$$

З (4.16) випливає, що максимальна похибка виходить при $\frac{Y_t}{X_t}=1$ і становить:

$$\Delta(\Delta x)_{max}=\frac{d\sigma}{\sqrt{2}}. \qquad (4.17)$$

У працюючому макеті пристрою нами використовувалася решітка, записана He-Ne лазером ($\lambda = 632{,}8$ нм) за методикою, описаною в [69] з періодом $d\approx 450$ нм. Відносна похибка визначення координати точки на еліпсі при зміщенні решітки з використанням цифрового вводу в ЕОМ становила $\sigma \leq 10^3$. Як випливає з (4.17), максимальна похибка вимірювання в цьому випадку

$$\Delta(\Delta x)_{max} \approx 0{,}32 \text{ нм} = 3{,}2 \text{ Å}.$$

При використанні решіток з меншим періодом точність вимірювання може бути істотно підвищена. Як випливає з літературних джерел [86], не складає труднощів отримання решіток і з періодом $d\approx 200$ нм. Для таких решіток максимальна похибка вимірювання лінійних переміщень складе

$$\Delta(\Delta x)_{max} \approx 0{,}14 \text{ нм} = 1{,}4 \text{ Å}.$$

Ці теоретичні оцінки зроблені в припущенні про відсутність всіляких шумів, що знижують точність вимірювання (вібрації, флуктуації густини повітря і ін.). На практиці ми спостерігаємо не точку на еліпсі, а відрізок дуги, довжина якої визначається цими факторами. Для підвищення точності вимірювань необхідна висока віброзахищеність, відсутність конвективних потоків в повітрі, для особливо точних вимірювань необхідно вакуумування всієї системи.

Необхідно відзначити, що описуваний метод має велику точність (завдяки використанню двох паралельних каналів), не залежить від коливань потужності лазерного випромінювання (це автоматично враховується в обчисленнях), дозволяє однозначно визначати напрямок зміщення об'єкта і допускає просте візуальне спостереження, що вигідно відрізняє його від існуючих в даний час інших методів.

4.2.2. Безконтактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні.

Особливість описаного в попередньому розділі оптичного методу вимірювання лінійних переміщень об'єкта з точністю до декількох ангстрем базується на вимірюванні зсуву тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової голографічної дифракційної решітки, яка жорстко пов'язана з об'єктом в полі незалежно створеної інтерференційної картини. Однак у багатьох випадках помістити дифракційну решітку безпосередньо на об'єкті і забезпечити необхідний хід променів крізь неї утруднено або взагалі неможливо, наприклад, при вимірюванні лінійного

переміщення будь-якого елементу (деталі) всередині працюючого блоку або конструкції. У таких ситуаціях потрібний пристрій, що дозволив би вимірювати лінійне зміщення об'єкта безконтактним методом, принцип реалізації якого показаний на Рис.4.7.

Як і в попередньому випадку метод заснований на властивості тривимірної пропускаючої голографічної дифракційної решітки, що полягає в залежності величини інтенсивності вийшовшого з решітки світлового потоку I від фазової неузгодженості $\Delta\varphi$ між пучками, падаючими на решітку [274].

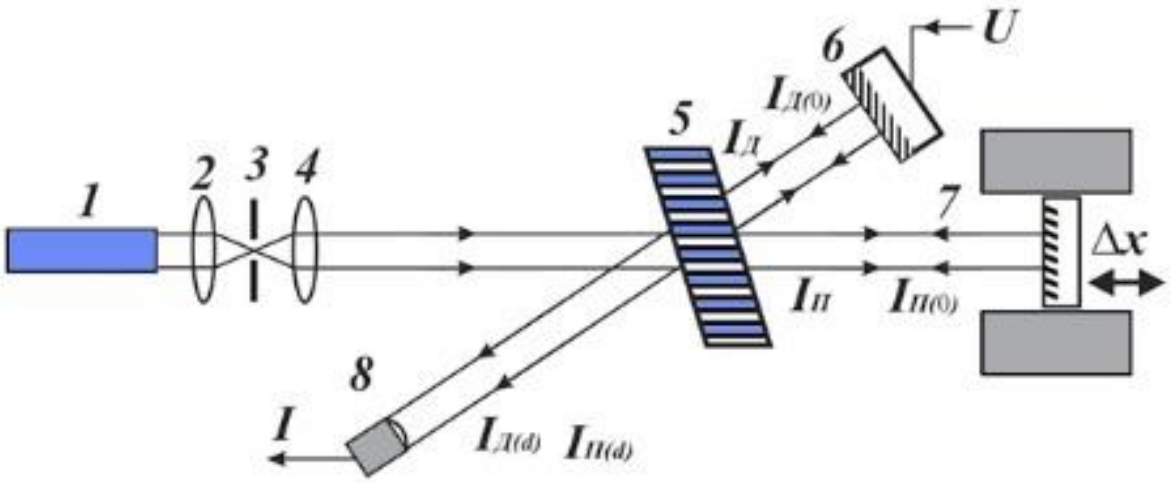

Рис.4.7. Принципова схема вимірювання лінійних переміщень (безконтактний метод).

1 – лазер, 2,4 – лінзи, 3 – діафрагма, 5 – тривимірна пропускаюча голографічна дифракційна решітка, 6 – дзеркало, закріплене на п'єзокераміці, 7 – об'єкт з дзеркально відбиваючою поверхнею, 8 – фотодіод, I – вихідний сигнал, що надходить з фотодіоду в комп'ютер.

У нашому випадку (Рис.4.7), падаючими на решітку 5 пучками є $I_Д(0)$ і $I_П(0)$, відповідно, обернений дзеркалом 6 дифрагований

решіткою промінь $I_Д$, і відбитий об'єктом 7, пройшовший раніше без відхилення крізь решітку промінь $I_П$. Для виконання умови суворого суміщення світлових пучків, що поширюються в прямому і зворотному напрямках, об'єкт повинен або мати дзеркальну поверхню, або на ньому закріплюється дзеркало, що відбиває світло. Відбиті промені, як і ті, що вийшли з решітки, повинні бути спрямовані суворо під кутом Брегга до решітки, яка використовується в даному конкретному випадку. Фазова неузгодженість $\Delta\varphi$ між пучками $I_Д(0)$ і $I_П(0)$ створюється в результаті зсуву об'єкта 7 (Рис.4.7).

При зазначених умовах вийшовший з решітки і падаючий на фотодіод 8 (Рис.4.7) пучок I є результатом інтерференції двох суміщених пучків: проходячого $I_Д(L)$ і відбитого об'єктом, а потім дифрагованого $I_П(L)$; отже, в цьому випадку для амплітуди A пучка, що вийшов з решітки I можемо записати:

$$A = A_д(L)e^{-i(Ф_Д-\Delta\varphi)} + A_п(L)e^{-iФ_П}, \qquad (4.18)$$

де $A_п(L)$ і $Ф_П$ – амплітуда і фаза дифрагованого на решітці пучка $I_П(0)$; $A_д(L)$ и $Ф_Д$ – амплітуда і фаза проходячого через решітку пучка $I_Д(0)$; $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x + \Delta\varphi_0$ – фазова неузгодженість між пучками $I_Д(0)$ і $I_П(0)$, що створюється зміщенням Δx об'єкту; λ – довжина хвилі випромінювання лазера, $\Delta\varphi_0$ – початкова фаза неузгодженості між пучками.

Найбільшу модуляцію інтенсивності пучка I при фазовій неузгодженості $\Delta\varphi$ між падаючими на решітку пучками можна отримати, якщо використовувати чисто фазову решітку [274], тобто

решітку, в якій зміни зазнає лише показник заломлення [275]. Тоді в разі чисто фазової решітки для амплітуд $A_Д(L)$ і $A_П(L)$ відповідно до [182] маємо

$$A_Д(L) = A_Д \cos \nu, \tag{4.19}$$

$$A_П(L) = iA_П \sin \nu\,, \tag{4.20}$$

де $\nu = \arcsin\left(\eta^{\frac{1}{2}}\right)$, η – ДЕ решітки.

Підставляючи (4.19) і (4.20) в (4.18) і перемножуючи A на комплексно-сполучену величину A^*, після нескладних перетворень, інтенсивність пучка, що вийшов з решітки, I можна представити у вигляді:

$$I = A \cdot A^* = I_Д \cos^2 \nu + I_П \sin^2 \nu$$

$$- 2\left(I_Д I_П\right)^{\frac{1}{2}} \cos \nu \sin \nu \sin\left(\Phi_П - \Phi_Д - \Delta\varphi\right) =$$

$$= 2I_0\,\eta\left(1 - \eta\right)\left[1 - \sin\left(\Phi_П - \Phi_Д - \Delta\varphi\right)\right].$$

Тут було враховано, що решітка чисто фазова і, отже, $I_Д = I_0\,\eta$, а $I_П = I_0(1 - \eta)$.

Дифрагований пучок $I_П(L)$ формується в результаті відбиття пучка $I_П(0)$ від оптично більш щільних площин решітки, де $n = \bar{n} + \Delta n$, тут $\bar{n}$ – усереднений показник заломлення решітки. В цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і, отже, $\Phi_П - \Phi_Д = \pi$, тоді для I остаточно отримуємо

$$I = 2I_0\,\eta\,(1 - \eta\,)(1 - \sin\Delta\varphi),$$

або з урахуванням того, що $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x + \Delta\varphi_0$

$$I = 2I_0\,\eta\,(1 - \eta\,)\left[1 - \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta x + \Delta\varphi_0\right)\right]. \tag{4.21}$$

Як випливає з (4.21), зміна інтенсивності пучка I при зміщенні об'єкта відбувається за синусоїдальним законом і інтенсивність досягає максимальної величини $I = I_0$ при $\eta = 0{,}5$ (Рис.4.8, крива 1).

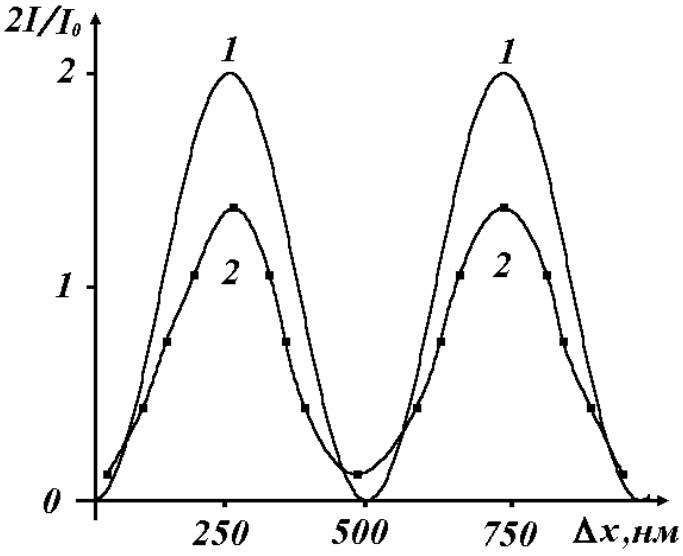

Рис.4.8. Залежність величини вихідного сигналу I з фотодіода 8 (Рис.4.7) від зсуву Δx об'єкта.

1 – крива, розрахована за формулою (4.21), за умови, що $\eta = 0{,}5$, $\Delta\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$.

2 – експериментально отримана крива.

Для реалізації даного способу в схемі пристрою, яка показана на Рис.4.7, нами була використана тривимірна пропускаюча голографічна дифракційна решітка, яка записана за методикою [279]. Дифракційна ефективність η решітки на довжині хвилі He-Ne лазера ($\lambda = 632{,}8$ нм), який і використовувався в схемі, становила 0,5 (або 50%). Зсув Δx об'єкта 7 (Рис.4.7) здійснювався п'єзокерамікою і визначався з градуювального графіка $\Delta x(U)$ за величиною напруги U, що подається на п'єзокераміку.

Градуювальний графік будувався з використанням зображеного на Рис.4.5 методу вимірювання Δx, де в якості об'єкта виступала градуйована п'єзокераміка, на поверхні якої кріпилася дифракційна решітка. В експерименті, щоб уникнути похибок, пов'язаних з гістерезисними явищами, зміна величини напруги U, яка керує зміщення пьезокераміки, здійснювалася в тому ж напрямку, що і при калібруванні – від менших значень до більших. Сигнал з фотодіоду 8 подавався на комп'ютер. Залежність інтенсивності пучка I від величини зміщення об'єкта 7 показана на Рис.4.8 (крива 2).

Сигнал I у даному випадку дійсно змінюється за синусоїдальним законом. Однак, його максимальна величина становить 85%, а не 100% від інтенсивності падаючого пучка I_0, як випливає з (4.21). Це обумовлено втратами при відбитті світла від поверхні решітки та дзеркал і недостатньо точним початковим узгодженням хвильових фронтів світлових потоків $I_Д$ і $I_П$. Всі ці фактори при виведенні формули (4.21) нами не враховувалися, так як вони не носять принципового характеру і оскільки на результатах вимірів не позначаються, таким чином, з урахуванням зазначених обставин, для визначення зміщення Δx, можна скористатися формулою

$$I = \frac{I_{max}}{2}\left[1 - \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta x + \Delta\varphi_0\right)\right], \qquad (4.22)$$

де I_{max} – максимальна величина вимірюваного сигналу.

Початкову фазу неузгодженості $\Delta\varphi_0$ між пучками $I_Д(0)$ і $I_П(0)$ за допомогою дзеркала 6 (Рис.4.7), закріпленого на п'єзокераміці,

приймемо по абсолютній величині, рівній $\pi/2$. В цьому випадку, при зміщенні об'єкта Δx, що дорівнює нулю, вихідний сигнал I з фотодіоду 8 також дорівнює нулю, а формула (4.22) приймає вид

$$I = \frac{I_{max}}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta x\right)\right]. \qquad (4.23)$$

На Рис.4.9 суцільна крива відображає залежність $\frac{2I}{I_{max}}(\Delta x)$, розраховану за формулою (4.23), а точки відповідають значенням Δx і $\frac{2I}{I_{max}}$, які отримані експериментально.

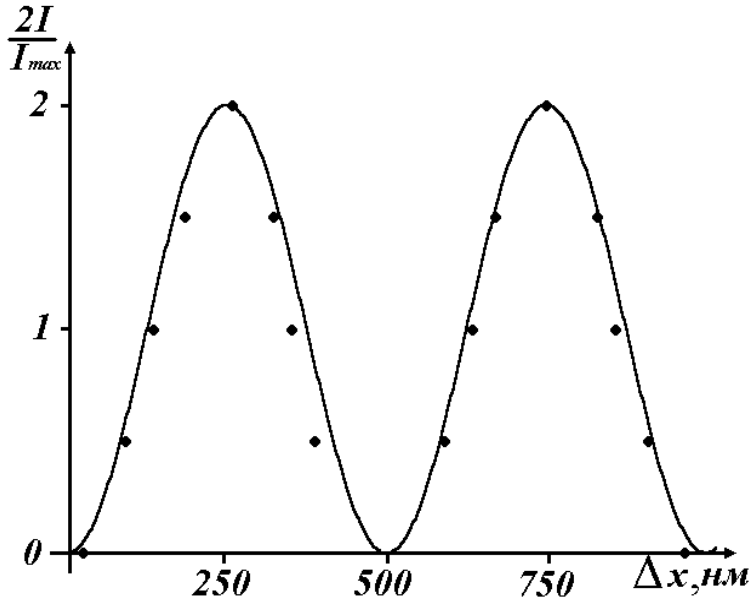

Рис.4.9. Залежність величини вихідного сигналу I з фотодіоду 8 (Рис.4.7) від зсуву Δx об'єкта.

Як випливає з Рис.4.9, теоретично розраховані за формулою (4.23), і експериментально виміряні значення $\frac{2I}{I_{max}}$ для конкретних величин Δx знаходяться в досить добрій злагоді (як і на Рис.4.8, крива 2, зміщення Δx визначалася за величиною керуючої напруги U, що подається на п'єзокераміку).

Отже, при зміщенні об'єкта зміна величини вимірюваного сигналу носить періодичний характер. Якщо за період T прийняти зміну інтенсивності від нуля до I_{max}, а потім знову до нуля, то за період T зміщення об'єкта буде складати $\Delta x_{\text{T}} = \lambda$.

За умови, коли I знаходиться в межах від нуля до I_{max}, (при $|\Delta\varphi_0| = \frac{\pi}{2}$), зміщення Δx об'єкта виражається формулою

$$\Delta x_1 = \frac{\lambda}{2\pi}\left[\arccos\left(1 - \frac{2I}{I_{max}}\right)\right]. \qquad (4.24)$$

У разі, коли I знаходиться в межах від I_{max} до нуля, а $|\Delta\varphi_0| = \frac{\pi}{2}$, зміщення об'єкта виражається формулою

$$\Delta x_2 = \frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2\pi}\left[\arccos\left(1 - \frac{2I}{I_{max}}\right)\right] = \frac{\lambda}{2} + \Delta x_1. \qquad (4.25)$$

Визначити в якому інтервалі зміни знаходиться вимірюваний сигнал I, можна за знаком похідної функціональної залежності $I(\Delta x)$, що задається формулою (4.22). Якщо $\frac{dI}{d\Delta x} > 0$, то має місце перший варіант, якщо ж $\frac{dI}{d\Delta x} < 0$, то другий.

Таким чином, процес вимірювання переміщення Δx об'єкта зводиться до наступного: зміщенням дзеркала 6 (Рис.4.7) добиваємося на виході діода 8 нульового сигналу ($I = 0$). Після чого проводимо вимірювання переміщення Δx об'єкта. Для цього відраховуємо кількість n періодів зміни вихідного сигналу, які відбулися в процесі переміщення, а на останньому періоді зміни визначаємо величину вихідного сигналу I і знак похідної $\frac{dI}{d\Delta x}$. Якщо $\frac{dI}{d\Delta x} > 0$, то переміщення визначається за формулою $\Delta x = n\lambda +$

Δx_1. Якщо ж $\frac{dI}{d\Delta x} < 0,$ – то за формулою $\Delta x = n\lambda + \Delta x_2 = n\lambda + \frac{\lambda}{2} + \Delta x_1$.

Всі ці обчислення виробляє комп'ютер, та видає кінцевий результат.

Якщо напрямок переміщення об'єкта змінюється на протилежний, то це можна зафіксувати по зміні знака похідної $\frac{dI}{d\Delta x}$ вихідного сигналу. Діапазон вимірюваних зсувів Δx обмежений довжиною когерентності лазера. Абсолютна похибка вимірювання величини Δx_1 обчислюється за формулою:

$$\Delta(\Delta x_1) = \frac{\lambda}{2\pi}\left[\arccos\left(1 - \frac{2(I + \Delta I)}{I_{max}}\right) - \arccos\left(1 - \frac{2I}{I_{max}}\right)\right],$$

де ΔI – абсолютна похибка у визначенні I фотоприймачем 8 (Рис.4.6). Найбільша похибка при вимірюванні Δx досягається в області $I = 0$ і $I = I_{max}$. Величина максимальної абсолютної похибки $\Delta(\Delta x_1)_{max}$ при $I = 0$ (або $I = I_{max}$) становить

$$\Delta(\Delta x_1)_{max} = \frac{\lambda}{2\pi}\left[\arccos\left(1 - \frac{2(\Delta I)}{I_{max}}\right)\right].$$

Для більшості відомих серійних фотоприймачів, наприклад, кремнієвих фотодіодів, починаючи з ФД-3, при потужності лазерного випромінювання ≈5 *мВт* відносну похибку вимірювань $\frac{|\Delta I|}{I_{max}}$ можна оцінити не гірше, ніж $\approx 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ [275]. Тоді, за умови, що λ = 632,8 *нм*, маємо·

$$\Delta(\Delta x_1)_{max} = \frac{\lambda}{2\pi}[\arccos(1 - 10^{-3})] \approx 4{,}5 \text{ нм}.$$

Мінімальна абсолютна похибка $\Delta(\Delta x_1)_{min}$ досягається в

області величини вихідного сигналу $I = \frac{I_{max}}{2}$. Для цієї області абсолютна похибка $\Delta(\Delta x_1)$ обчислюється за формулою

$$\Delta(\Delta x_1) = \frac{\lambda}{2\pi}\left|\left[\arccos\left(1 - \frac{2I}{I_{max}}\right)\right]_I' \Delta I\right| = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\frac{2|\Delta I|}{I_{max}}}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{2I}{I_{max}}\right)^2}}.$$

Звідси, при $I = \frac{I_{max}}{2}$, $\lambda = 632{,}8$ нм і $\frac{|\Delta I|}{I_{max}} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ отримуємо

$$\Delta(\Delta x_1)_{min} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot 10^{-3} \approx 0{,}1 \text{ нм}.$$

В даний час нами розробляється установка, в якій комп'ютер, за допомогою відповідного контроллера і програмного забезпечення, керує зміщенням дзеркала 6 (Рис.4.7), закріпленого на п'єзокераміці, таким чином, що в процесі вимірювання зміщення Δx об'єкта можна здійснювати постійне коригування початкової фазової неузгодженості $\Delta\varphi_0$ між пучками $I_Д(0)$ і $I_П(0)$ так, щоб при будь-якому зсуві Δx об'єкта початкова фаза неузгодженості $\Delta\varphi_0$ відповідала вихідному сигналу $I = \frac{I_{max}}{2}$.

Передбачається, що в цьому випадку абсолютна похибка вимірювання Δx буде найменшою. Результати таких досліджень мають бути предметом подальших досліджень.

4.3. Багатоканальний спектрорадіометр і світлоподілювач з керованим співвідношенням розділених пучків в інтервалі 0÷1.

Оптичні елементи, отримані методами голограмної оптики, дуже перспективні для створення швидкодіючих багатоканальних спектрорадіометрів і світлоподілювачів у видимій та ІЧ областях спектра. На відміну від відомих швидкісних багатоканальних фотоелектричних спектрометрів в розробленому нами радіометрі [283] застосований голограмний оптичний елемент, який використовується одночасно як модулятор (як це було описано у Розділі 4.1), і як диспергуюча система.

У пропонованому варіанті ГОЕ являє собою композицію тривимірних пропускаючих дифракційних решіток, послідовно або одночасно зареєстрованих голографічним методом із загальним опорним пучком в об’ємі реєструючого середовища.

У пропонованому варіанті ГОЕ являє собою композицію тривимірних пропускаючих дифракційних решіток, послідовно або одночасно зареєстрованих голографічним методом із загальним опорним пучком в об’ємі реєструючого середовища.

Вектори решіток орієнтуються таким чином, щоб забезпечити необхідну просторову орієнтацію розділених пучків. При попаданні колімованого пучка світла від випромінюючого об'єкта на ГОЕ, кожна решітка, по-різному орієнтована до падаючого променя, дає в один і той же момент часу, відповідно до умови Брегга, тільки один селективний спектральний відгук, що дозволяє з необхідною

точністю виділити складові інтенсивності на певних довжинах хвиль (Рис.4.10).

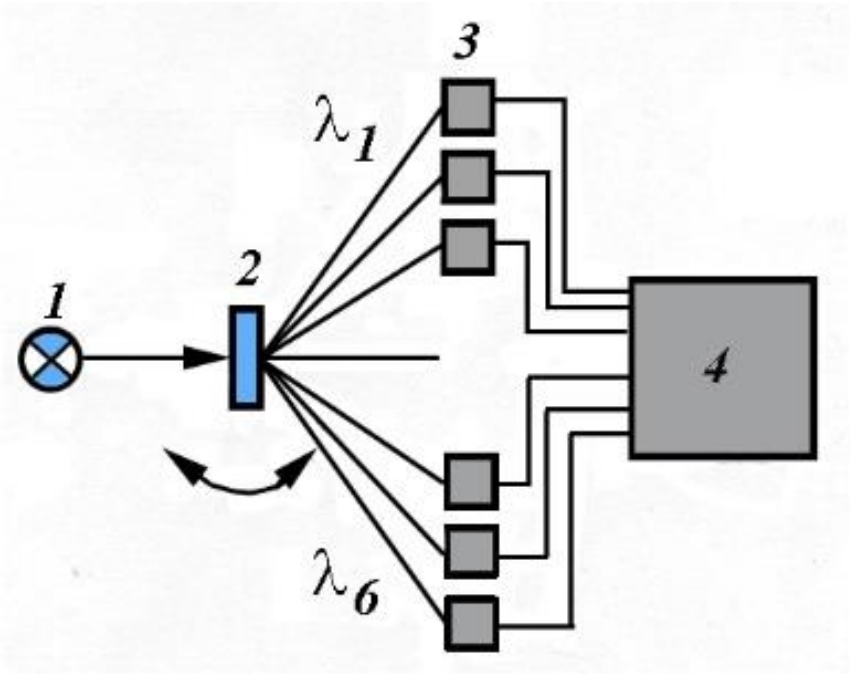

Рис.4.10. Принципова схема багатоканального спектрорадіометра з ГОЕ: 1 – джерело світла, 2 – ГОЕ, λ_i, $i = 1, \dots, n$ – довжини хвиль виділеного світлового потоку, 3 – фотоприймачі, 4 – аналізатор.

Спектрорадіометр з ГОЕ (Рис.4.10), використаний нами для визначення температур локальних областей факела полум'я методами колірної пірометрії. В одному ГОЕ створювалося до 12 окремих решіток, що дозволяло виділити без взаємних перешкод відповідне число спектральних складових інтенсивності випромінювання на різних довжинах хвиль. Аналізатор 4 може проводити реєстрацію інтенсивності випромінювання з фотоприймачів 3 як за постійним, так і за змінним струмом. У першому випадку ГОЕ, що використовується, залишається нерухомим, а у другому – ГОЕ приводиться в коливальний рух з

амплітудою, в межах кутової селективності зареєстрованих решіток.

Коливання ГОЕ з частотою ω забезпечували модуляцію інтенсивності з тією ж частотою. Частота ω підбирається так, щоб забезпечити необхідну часову роздільну здатність приладу (інтервал частот $10–10^4$ *Гц*). Суміщення в одному ГОЕ диспергуючої системи і модулятора, працюючого від малопотужного генератора, обумовлюють низьку енергоємність і малі габарити приладу.

Цей же пристрій (Рис.4.10) можна використовувати в якості дільника монохроматичного світлового потоку на необхідне число променів з керованим співвідношенням інтенсивності розділених пучків в інтервалі $0 \div 1$. Управління интенсивностями розділених пучків здійснюється зміною орієнтації ГОЕ відносно падаючого на нього променя. Якщо пучок необхідно розділити на два променя, то достатньо використовувати тільки одну тривимірну дифракційну решітку. Розділені промені в цьому випадку є пройшовший і дифрагований пучки [282]. Великою перевагою даного світлоподілювача є те, що напрямок поширення проходячого і дифрагованого пучків не змінюється при повороті ГОЕ.

4.4. Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень і візування.

4.4.1. Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень по одній координаті.

В даний час високоточні дистанційні вимірювання кутових зсувів проводяться, головним чином, за допомогою оптико-електронних кутовимірювальних систем (ОЕКС), в основу яких попокладено автоколімаційний спосіб вимірювання [287].

Суть цього способу полягає в тому, що світловий потік з відомою орієнтацією посилається і потім відхиляється об'єктом на шуканий кут, завдяки чому цей потік і набуває необхідну інформацію. В автоколімаційному способі для дистанційного вимірювання кутового положення об'єктів з усіх параметрів світлового потоку використовується тільки властивість прямолінійного поширення світлового потоку в однорідному середовищі і зміна його напрямку поширення відповідно з модулюючим впливом досліджуваного об'єкта.

Результати вимірювань, виконані за допомогою таких ОЕКС, багато в чому залежать від параметрів фотоелектричного перетворювача (позиційно-чутливого датчика) – пристрою, що здійснює вимір лінійних координат в площині зображення ОЕКС і його перетворення в електричний струм (напругу).

Для реалізації вимірювальних функцій ОЕКС забезпечені різними оптичними елементами (лінзи, призми, діафрагми та ін.), механічними і електромеханічними вузлами. Таким чином, отримання необхідних даних за допомогою ОЕКС є

багатоланцюжковою процедурою перетворення фізичного інформаційного сигналу, що є істотним недоліком, особливо при побудові високоточних систем, так як наявність додаткових ланок перетворення веде до збільшення числа складових похибок даної вимірювальної системи. Традиційні методи збільшення точності, засновані на поліпшенні стабільності характеристик елементів вимірювальних схем і їх перетворюючих ланок, мають свої межі і в даний час вже не призводять до подальшого помітного підвищення якості ОЕКС.

Перспективним в цьому плані є застосування інших методів вимірювання, які б дозволили зменшити число перетворюючих ланок. Таким може бути, наприклад, метод вимірювання кутового зміщення об'єктів, заснований на зміні інтенсивності інформаційного світлового сигналу відповідно до модулюючого впливу досліджуваного об'єкта, а не на зміні просторового положення світлового променя, як в автоколімаційному методі.

В цьому випадку для реалізації вимірювальних функцій ОЕКС немає необхідності застосовувати позиційно-чутливі датчики – досить використовувати лише фотоприймачі для фотоелектричного перетворення сигналів, так як ефект інформаційного перетворення для даного методу залежить тільки від інтенсивності надходячого світлового потоку.

В даний час існують різні приймачі, що дозволяють реалізувати практично всі вимоги, що пред'являються до сучасних ОЕКС із точності, швидкодії і інших технічних конструктивних параметрів.

Здійснити такий метод можливо, якщо в якості оптичного елемента використовувати тривимірну голографічну дифракційну решітку, так як саме вона має ту властивість, що при зміні кута падіння предметного променя на решітку (в результаті, наприклад, повороту контрольованого об'єкта) відбувається зміна інтенсивності проходячого і дифрагованого променів без зміни їх просторового розташування. Криві кутових залежностей інтенсивностей пройшовшого $I_{\text{П}}$ (4.1) і дифрагованого $I_{\text{Д}}$ (4.2) променів повністю визначаються параметрами решітки і для решіток з дифракційною ефективністю $\eta = 100\%$ зображені на Рис.4.11.

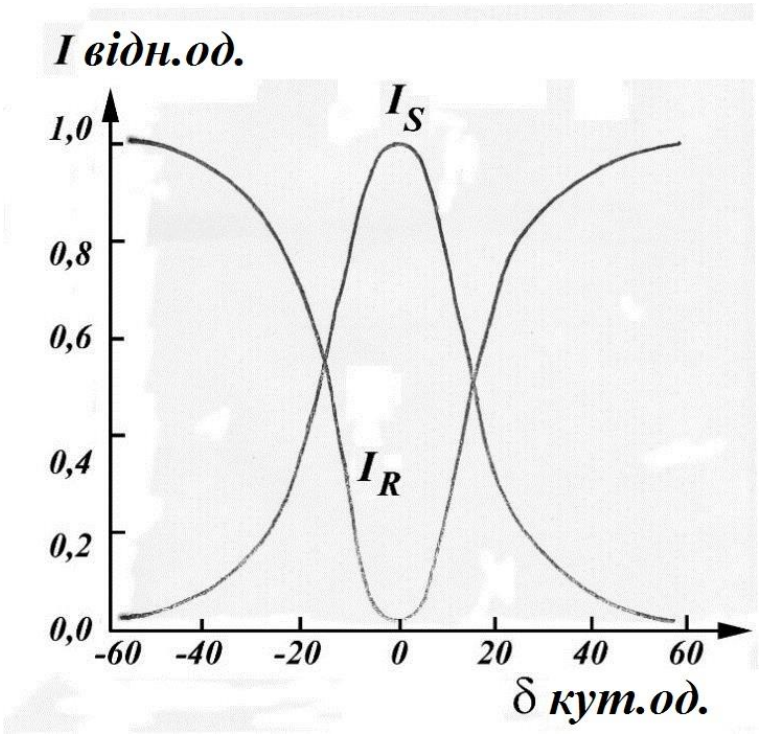

Рис.4.11. Кутові залежності $I_{\text{П}}$ і $I_{\text{Д}}$ для решіток з ДЕ $\eta = 100\%$.

Безпосереднє використання залежностей (4.1) або (4.2) для визначення кутового зміщення об'єкта δ, по зміні інтенсивності

проходячого $I_{\text{П}}$ або дифрагованого променя $I_{\text{Д}}$ (Рис.4.11) пов'язано з деякими недоліками [88]. Якщо за нуль відліку вибирати, наприклад, максимальне значення інтенсивності дифрагованого променя, то це відповідає екстремуму залежності $I_{\text{Д}}(\delta)$ і, отже, в цій області, вимірювання характеризуються великою нелінійністю щодо напрямку зміщення об'єкта вправо або вліво.

Зазначені недоліки можуть бути усунені, якщо для вимірювань використовувати різницю інтенсивностей пройшовшого і дифрагованого променів $\Delta I = I_{\text{П}} - I_{\text{Д}}$ [281]. Для чисто фазової решітки з $\eta = 100\%$ ця залежність представлена на Рис.4.12.

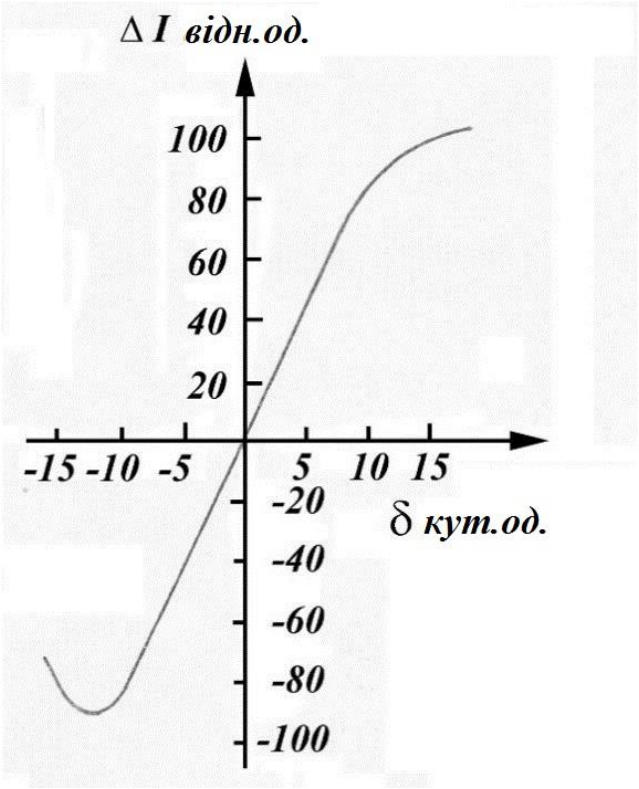

Рис.4.12. Кутова залежність $\Delta I = I_{\text{П}} - I_{\text{Д}}$. (Кутові залежності $I_{\text{П}}$ і $I_{\text{Д}}$ зображені на Рис.4.11).

В даному випадку за нуль відліку приймається положення, коли інтенсивності $I_П$ і $I_Д$ однакові, і різниця $\Delta I = 0$ (рівень перетину кривих $I_П$ і $I_Д$ на Рис.4.11). Як виходить з Рис.4.12 залежність $\Delta I(\delta)$ поблизу $\Delta = 0$ носить лінійний характер, а напрямок кутового зміщення вправо або вліво відрізняється знаком вихідного сигналу ΔI.

Найбільший лінійний діапазон і симетричні границі вимірювання в цьому випадку досягаються при перетині кривих кутових залежностей $I_П$ и $I_Д$ за рівнем 0,5 максимального значення. Ця умова виконується лише для решіток з $\eta = 100\%$, з меншою дифракційною ефективністю перетину кривих залежностей $I_П$ і $I_Д$ не симетричні щодо максимальних значень (Рис.4.13) і лінійний діапазон вимірювань зменшується.

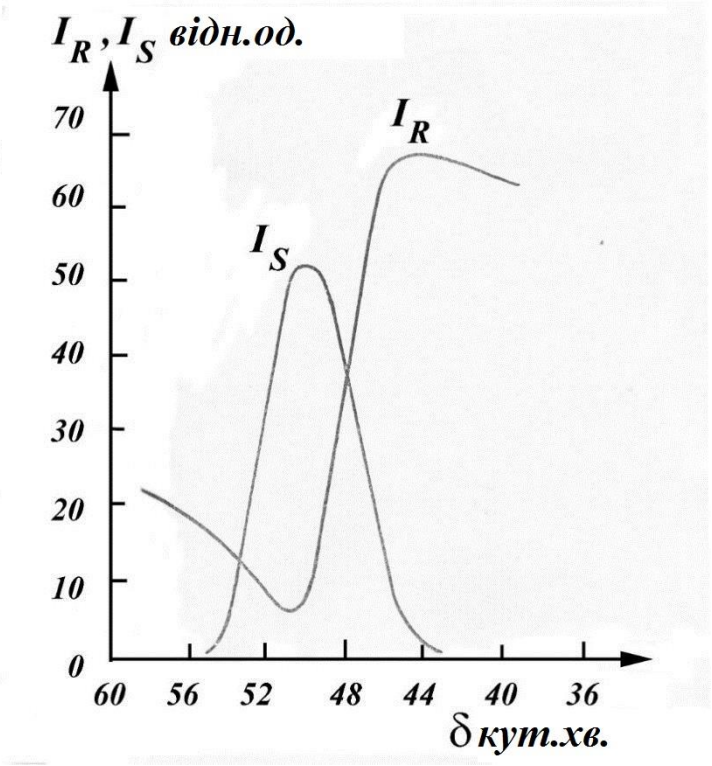

Рис.4.13. Кутові залежності $I_П$ і $I_Д$ для решіток з ДЕ $\eta = 35\%$.

Однак зміною інтенсивності пучка $I_П$ або чутливості фотоприймача доволі просто криву $I_П$ змістити паралельно донизу і забезпечити перетин кривих $I_П$ і $I_Д$ по рівню 0,5 максимального значення $I_Д$ і тим самим відновити колишній діапазон вимірювань.

Збереження всіх властивостей диференційного методу вимірювань для решіток з $\eta = 100\%$ також можливо, якщо для вимірювань кутового зміщення використовувати ГОЕ, який є комбінацією двох решіток, контури яких перетинаються на рівні 0,5 максимального значення пучків, що дифрагують, і записані в одній і тій же області світлочутливого середовища [293]. У цьому випадку, в якості інформаційного сигналу можливо використовувати, наприклад, різницю інтенсивностей дифрагованих пучків на відповідних решітках (Рис.4.14). Оптична і електрична схема такого пристрою представлена на Рис.4.15.

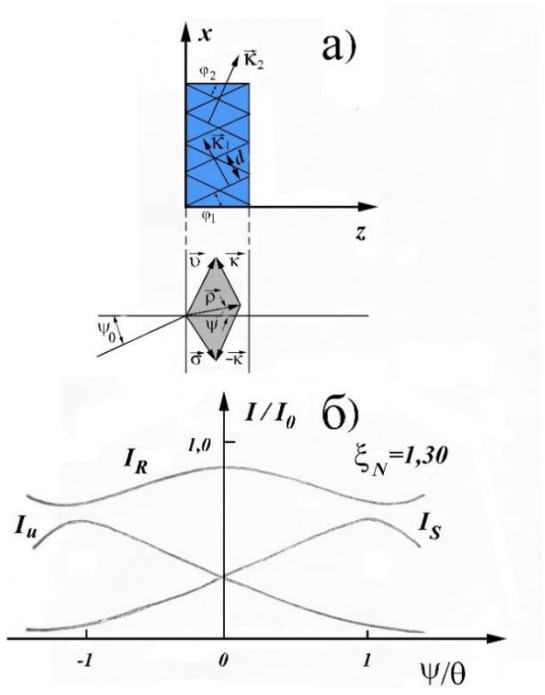

Рис.4.14. *а*) векторна схема, що пояснює дифракцію світла на тривимірній комбінованій решітці; *б*) залежність інтенсивностей

пучка, що проходить, I_R і дифрагованих пучків I_S і I_u від кута падіння світла ψ, який нормовано на кут Брєгга θ.

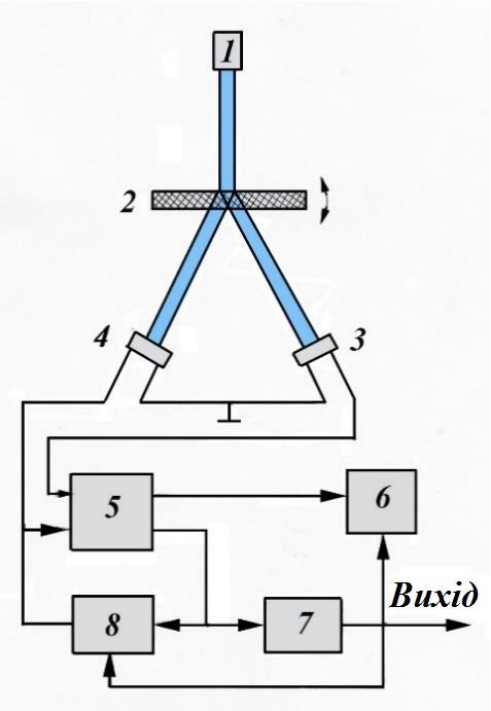

Рис.4.15. Принципова схема кут вимірювального пристрою: 1– випромінювач; 2 – ГОЕ; 3, 4 – фотоприймачі; 5 – диференційний підсилювач; 6 – вузол індикації; 7 – трьохстабільний компаратор; 8 – регулятор підсилення.

Пристрій працює наступним чином. Світловий потік від випромінювача 1 падає на ГОЕ 2, кутове розташування площини якого відносно оптичної осі світлового потоку і є обєктом вимірювання. Два дифрагованих пучки, що вийшли з ГОЕ, реєструються фотоприймачами 3 і 4, які увімкнуті за диференційною схемою. Сигнал, що виходить з диференційного підсилювача 5, потрапляє на вузол індикації 6 і трьохстабільний компаратор 7 для зв’язку з регулятором підсилення 8, який увімкнений у ланцюг зворотного зв’язку диференційного підсилювача, та здійснює коригування чутливості пристрою.

ГОЕ 2 виконаний у вигляді тривимірної комбінованої голографічної дифракційної структури, що складається з двох підрешіток з однаковим періодом d і кутами нахилу площин штрихів

$$\varphi_1 = -\varphi_2 = \varphi = \xi_N \frac{d}{\pi L} + \frac{\lambda}{2d\overline{n}}, \qquad (4.26)$$

де $\xi_N = 0{,}9 \div 1{,}3$ – сталий множник; L – товщина аналізатору; λ – довжина хвилі у повітрі; $\overline{n}$ – середній показник заломлення аналізатора.

Виготовлення аналізатора відбувається на пристрої, принципова схема якого зображена на Рис.4.16.

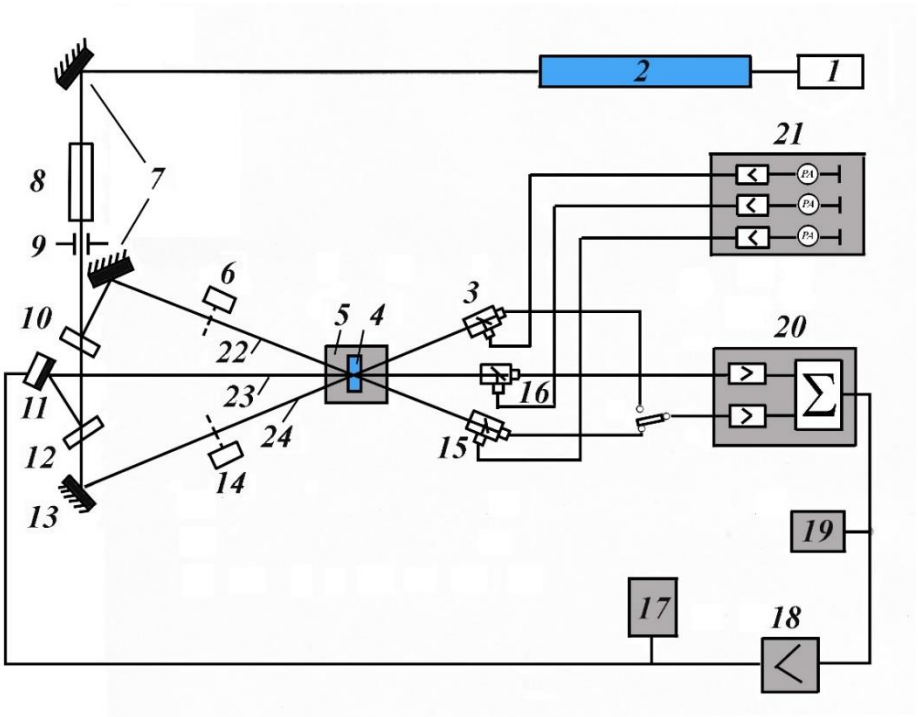

Рис.4.16. Принципова схема пристрою для запису тривимірної комбінованої решітки: 1 – блок живлення лазеру; 2 – лазер; 3, 15, 16 – фотодіоди; 4 – об'ємне світлочутливе середовище; 5 – піч-термостат, яка встановлена на поворотному столі; 6, 14 – затвори; 7, 13 – дзеркала; 8 – розширювач пучка; 9 – діафрагма; 10, 12 – світлоподілювач; 11 – дзеркало, що закріплене

на п’єзокерамиці; 17, 19 – осцилографи; 18, 20, 21 – електронуі блоки системи стабілізації і визначення голографічних характеристик підрешіток; 22, 23, 24 – пучки, що проводять запис.

Під час першої експозиції об’ємне світлочутливе середовище 4 освітлюється двома плоскими хвилями 22 і 23, що падають від кутами β_1 и β_2, та визначаються співвідношенням

$$\beta_{1,2} = arcsin\left[\overline{n}\sin\left(\varphi \pm arcsin\frac{\lambda_r}{2d\,\overline{n}}\right)\right], \qquad (4.27)$$

де λ_r – довжина хвилі лазерного випромінювання, що проводить запис. При цьому записується перша підрешітка. При другій експозиції світлочутливе середовище 4 освітлюється двома плоскими хвилями 23 і 24, які падають під кутами $\beta_3 = -\beta_1$ і $\beta_4 = -\beta_2$, та записується друга підрешітка.

Просторове розподілення показника заломлення аналізатора описується виразом

$$n(\vec{r}) = \vec{n} + \Delta n_0\left(\cos\overrightarrow{K_1}\vec{r} + \cos\overrightarrow{K_2}\vec{r}\right), \qquad (4.28)$$

де Δn_0 – амплітуда модуляції показника заломлення; $\overrightarrow{K_1}(K\cos\varphi, 0, -K\sin\varphi)$ і $\overrightarrow{K_2}(K\cos\varphi, 0, K\sin\varphi)$ – вектори підрешіток, $K = \left|\overrightarrow{K_1}\right| = \left|\overrightarrow{K_2}\right| = \frac{2\pi}{d}$.

Хвильове рівняння, що описує дифракцію, має вид

$$\nabla^2 E + \left[\alpha^2 + \varkappa\alpha\left(\cos\overrightarrow{K_1}\vec{r} + \cos\overrightarrow{K_2}\vec{r}\right)\right]E = 0, \qquad (4.29)$$

де $\alpha = \frac{2\pi\overline{n}}{\lambda}$, $\varkappa = \frac{\pi\Delta n_0}{\lambda}$, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, E – комплексна амплітуда хвильового поля.

Рішення хвильового рівняння (4.29) шукають у виді суперпозиції трьох хвиль 0 і ± 1 порядків дифракції:

$$E = R(z)exp(-i\vec{\rho}\vec{r}) + S(z)exp(-i\vec{\sigma}\vec{r}) + U(z)exp(-i\vec{u}\vec{r}), \qquad (4.30)$$

де z – координата вздовж осі, перпендикулярної до площини аналізатора, R, S, U – комплексні амплітуди хвиль 0 і ± 1 порядків дифракції, відповідно, $\vec{\rho}(\rho \sin\psi, 0, \rho\cos\psi)$ – хвильовий вектор падаючої під кутом ψ (у світлочутливому середовищі) хвилі, $\rho = |\vec{\rho}| = \alpha, \vec{\sigma}, \vec{u}$ – хвильовий вектор дифрагованих хвиль, що визначаються з умови Флоке (див. Рис.4.14): $\vec{\sigma} = \vec{\rho} - \vec{K}$, $\vec{u} = \vec{\rho} + \vec{K}$.

Підставивши вираз (4.30) у вираз (4.29), після стандартних перетворень отримаємо систему рівнянь

$$\begin{aligned} C_R R' &= i\varkappa(S + U), \\ C_S S' + i\Gamma_S S &= -i\varkappa R, \\ C_U U' + i\Gamma_U U &= -i\varkappa R, \end{aligned} \qquad (4.31)$$

де $C_R = \cos\psi$, $C_S = C_U = \cos\psi - \frac{K}{\alpha}\sin\varphi$, $\Gamma_S = -\frac{K\sin\theta}{\lambda} + K\sin(\psi + \varphi)$, $\Gamma_U = -K\sin\theta - K\sin(\psi - \varphi)$, θ – кут Бреггa у світлочутливому середовищі.

Вираз для величини, що входить до системи (4.31), спрощують з урахуванням малості кута ψ ($\sin\psi \approx \psi$, $\cos\psi \approx 1$): $C_R = 1$, $C_S = C_U = 1 - \frac{K}{\alpha}\sin\varphi\cos 2\theta'$, $\Gamma_S = (\theta + \psi)\alpha\sin 2\theta'$, $\Gamma_U = (\theta - \psi)\alpha\sin 2\theta'$, $\theta = \varphi - \theta'$. Для кута падіння $\psi = \theta$ виконується умова Бреггa для дифракції на першій підрешітці, а для $\psi = -\theta$ – на другій.

Рішення системи (4.31) має вид

$$R(z) = \sum_{m=1}^{3} r_m exp(i\gamma_m z),$$

$$S(z) = \sum_{m=1}^{3} s_m exp(i\gamma_m z),$$

$$U(z) = \sum_{m=1}^{3} u_m exp(i\gamma_m z),$$

де корні характеристичного рівняння $\gamma_1 = \frac{2}{L}\left(\frac{2\xi_N}{3} + \sqrt{A}\cos\tau\right)$, $\gamma_{2,3} = \left[\frac{2\xi_N}{3} + \sqrt{A}\cos\left(\tau \pm \frac{2\pi}{3}\right)\right]$. Тут $\tau = \frac{1}{3} arccos\frac{B}{A\sqrt{A}}$,

$A = -\frac{4{\xi_N}^2 + 12\xi^2 + 6f^2}{9}$, $B = \left(\frac{4\xi_N}{3}\right)^3 - \frac{4\xi_N}{3}\left(2{\xi_N}^2 - 2\xi^2 - f^2\right) - 2\xi_N f^2$,

$\xi_N = \frac{(\Gamma_S + \Gamma_U)L}{4C_S} \approx \theta\frac{\alpha L}{2}\tan 2\theta'$, $\xi = \frac{(\Gamma_S + \Gamma_U)L}{4C_S} \approx \psi\frac{\alpha L}{2}\tan 2\theta'$, $f = \frac{\varkappa L}{\sqrt{C_R C_S}}$.

Зараз з рівняння (4.31) з урахуванням стандартних граничних вимог $R(0) = 1, \quad S(0) = U(0) = 0$ отримують вирази для шуканих коефіцієнтів:

$$s_1 = D(\gamma_3 - \gamma_2)\left(\gamma_3 + \gamma_2 + \frac{\Gamma_S}{C_S}\right),$$

$$s_2 = D(\gamma_3 - \gamma_1)\left(\gamma_3 + \gamma_1 + \frac{\Gamma_S}{C_S}\right),$$

$$s_3 = D(\gamma_2 - \gamma_1)\left(\gamma_2 + \gamma_1 + \frac{\Gamma_S}{C_S}\right),$$

де $D = \frac{\varkappa}{C_S(\gamma_2 - \gamma_1)(\gamma_2 - \gamma_3)(\gamma_3 - \gamma_1)}$.

Інші коефіцієнти зручно записати при використанні s_m:

$$u_m = s_m \frac{C_S\gamma_m + \Gamma_S}{C_S\gamma_m + \Gamma_u},$$

$$r_m = -s_m \cdot \sqrt{\frac{C_R}{C_S}} \cdot \frac{C_S\gamma_m + \Gamma_S}{\varkappa}.$$

Таким чином, вирази для інтенсивностей проходячого і дифрагованих пучків мають вид

$$I_R = I_0|R(L)|^2 = I_0\left|\sum_{m=1}^{3} r_m exp(i\gamma_m z)\right|^2,$$

$$I_S = I_0|S(L)|^2 = I_0\left|\sum_{m=1}^{3} s_m exp(i\gamma_m z)\right|^2,$$

$$I_u = I_0|U(L)|^2 = I_0\left|\sum_{m=1}^{3} u_m exp(i\gamma_m z)\right|^2,$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка.

На Рис.4.14 приведено графічний вигляд залежності величин I_R, I_S і I_u від значення кута падіння ψ, нормованого на кут θ.

Цей графік має дуже загальний вигляд, так як форма кривих не змінюється при різних значеннях діапазону вимірювань. З аналізу графіків I_S і I_u видно, що при зміні кута падіння за рахунок енергообміну між проходячим і дифрагованими пучками відбувається зміна I_S і I_u з протилежними знаками, що фіксують фотоприймачі, встановлені на оптичних осях дифрагованих пучків і під'єднаних до входу диференційного підсилювача. При цьому мінімізується вплив адитивних завад, викликаних, наприклад, фоновим освітленням. Рівень перетинання кривих I_S і I_u визначається значеннями інтенсивностей при нормальному падінні випромінювання і може бути вирахуваний за допомогою параметру

ξ_N. Вплив параметру ξ_N на нормовані кутові залежності різниці сигналу $I_\Delta = I_S - I_u$ приведено на Рис.4.17.

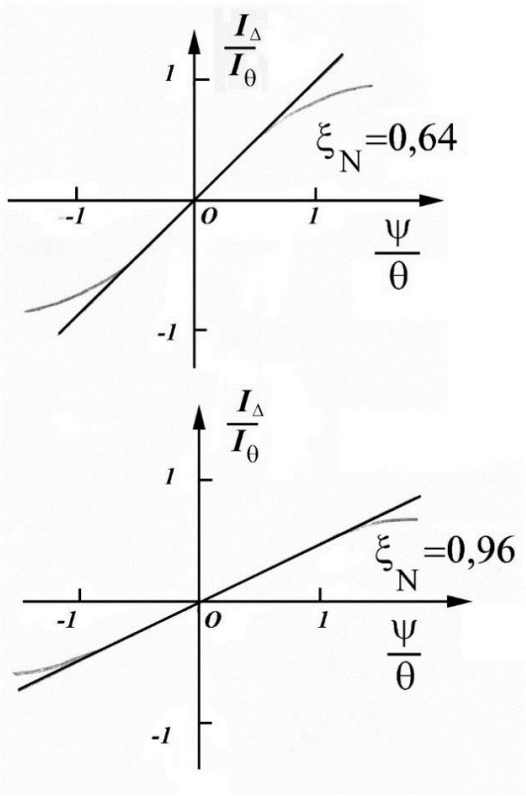

Рис.4.17. Залежність $I_\Delta = I_S - I_u$ від кута падіння ψ світла, нормованого на кут Брегга θ на ГОЕ при різних параметрах ξ_N.

Зміна ξ_N приводить до зміни нахилу і ширини квазілінійної ділянки. Оскільки чутливість пристрою визначається добутком ширини лінійного діапазону на крутість перетворення, то оптимальними є значення $\xi_N = 1{,}0 \div 1{,}4$. Вираз для ξ_N з урахуванням значень, введених у системі (4.31), можливо записати як $\xi_N = \frac{KL}{2C_S}(\sin\varphi - \sin\theta')$. Формула для розрахунку кута φ нахилу площини штрихів дифракційних решіток ГОЕ буде

$$\varphi \approx \sin\varphi \approx \xi_N \frac{2\cos\theta'}{KL} + \sin\theta' = \xi_N \frac{d}{\pi L} + \frac{\lambda}{2d\overline{n}}\left(1 - \xi_N \frac{\lambda}{\pi L\overline{n}}\right).$$

При реальних значеннях величин, що входять до виразу у дужках, другою складовою можливо знехтувати, що дозволяє визначити кути нахилу площини штрихів з співвідношення (4.26) з похибкою, яка не більше одного відсотка.

Залежність чутливості пропонованого пристрою від основних параметрів ГОЕ і фотоелектричних схем виводиться з урахуванням того, що чутливість вузла індикації визначається його ціною поділки або дискретністю $S_U = \frac{V_{max}}{N}$, де V_{max} – вхідна напруга, що відповідає максимальному куту падіння, N – дискретне число.

Переходячи до кутових одиниць, отримують $S_\delta = 2\Delta\psi \frac{S_U \overline{n}}{K_\Phi I_S \Phi}$, де $\Delta\psi$ – половина лінійного діапазону, K_Φ – коефіцієнт перетворення, $\Phi = \frac{\theta}{I_S} \frac{\partial I_\Delta}{\partial \psi}$.

Наприклад, діапазон вимірювань ± 150 при $\xi_N = 1{,}1$, $\lambda = 0{,}78$ мкм, $L = 10$ мкм, $\overline{n} = 1{,}47$, $\varphi = 12{,}4^0$, $\theta = 9{,}0^0$. Якщо використовувати фотоприймачі ФД-24К з чутливістю 0,5 *А/Вт* при навантаженні 10 *кОм*, а в якості випромінювача напівпровідниковий лазер потужності 5 *мВт*, а в якості індикатора цифровий вольтметр В7-ВГА з дискретністю 1 мВ, то в режимі вимірювань для диференційного підсилювача з коефіцієнтом, який дорівнює 2, отримаємо чутливість $S_\delta = 5$ кут. с.

В режимі візування з діапазоном 3 *кут.хв*. чутливість збільшується у 50 разів і складає 0,1 *кут.с*.

4.4.2. Оптоелектронні пристрої для візування по двом координатам.

ГОЕ, що складаються з двох підрешіток, дозволяють здійснювати вимірювання кутових переміщень об'єкту тільки по одній координаті. Для вимірювання кутових переміщень одночасно по двом координатам необхідно, щоб у об'ємі світлочутливого середовища записати вже чотири підрешітки, кожна пара з яких забезпечує незалежне вимірювання кутового зміщення по своїй координаті [277]. Методика запису такого ГОЕ [285] зводилось до наступного:

1. Світлочутливе середовище 4 (Рис.4.16) орієнтувалось так, щоб промінь 23 падав за нормаллю до поверхні світлочутливого середовища. Потім світлочутливе середовище поверталася на 4÷6 *кут. хв*. у напрямку променя 24. У цьому стані променями 22 і 23 записувалась перша підрешітка.

2. Після запису першої підрешітки світлочутливе середовище поверталось на 8÷12 кут. хв. навколо осі перпендикулярної площині падіння променів у напрямку променя 22, і в цьому напрямку променями 23, 24 записувалась друга підрешітка.

3. Світлочутливе середовище поверталося на 90^0 навколо осі, що лежить у площині падіння променів і співпадає з напрямком променя 23. Після цього записувалась третя підрешітка.

4. Остання, четверта підрешітка, записувалась променями 22 і 23 після того, як світлочутливе середовище, по закінченню запису третьої підрешітки, яка поверталась у напрямку променя 24

на 8÷12 кут. хв. навколо осі, що перпендикулярна площині падіння променів.

При освітленні такої дифракційної структури монохроматичним пучком світла у напрямку променя 23 у результаті дифракції утворюються чотири дифрагованих променя світла, попарно розташованих у взаємно перепендикулярних площинах (Рис.4.18).

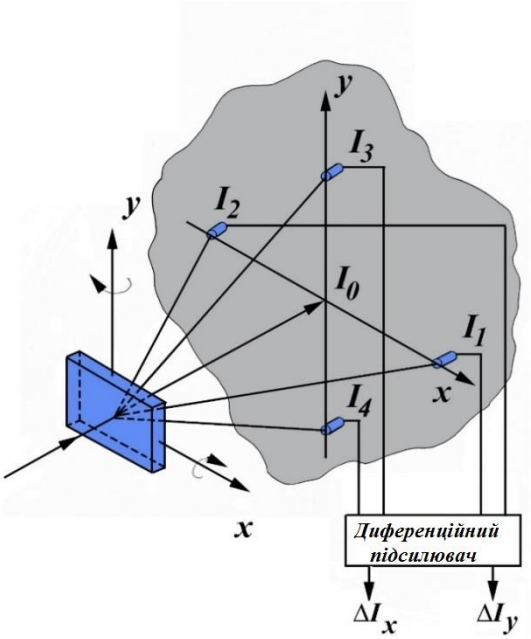

Рис.4.18. Дифракція світла на ГОЕ – середовищі, у об'ємі якого записано чотири тривимірні дифракційні решітки: I_0 – пучок про ходячого світла; I_1, I_2, I_3 і I_4 – пучки світла, що дифраговані на 1, 2, 3 і 4 підрешітках, відповідно.

Інтенсивність дифрагованих променів I_1, I_2, I_3 і I_4 залежить від орієнтації ГОЕ відносно падаючого променя світла. При повертанні ГОЕ навколо осі Oy (Рис.4.18), інтенсивності променів I_3 і I_4 залишаються незмінними, а змінюються тільки інтенсивності променів I_1 і I_2. Кутові залежності інтенсивностей I_1, I_2 і I_3, I_4 при обертанні ГОЕ навколо Ox і Oy, відповідно, показані на Рис.4.19.

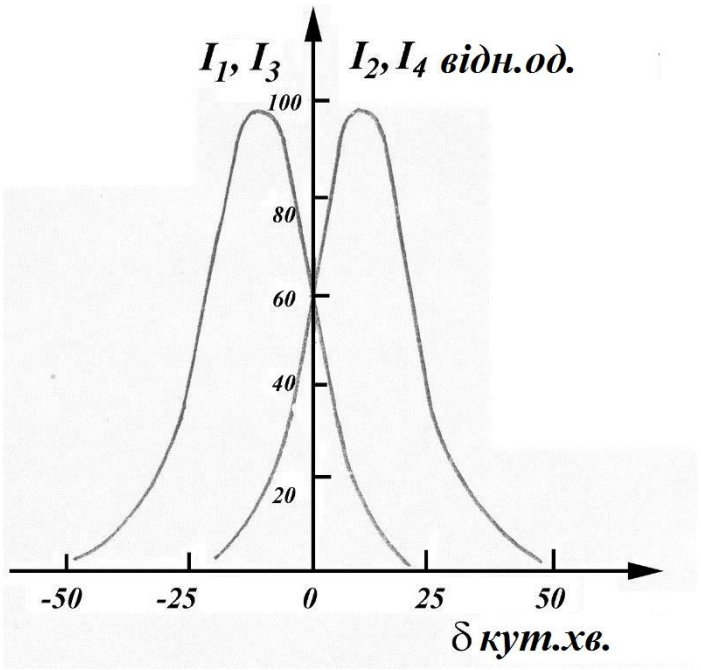

Рис.4.19. Кутова залежність інтенсивності дифрагованих пучків на першій I_1, другій I_2, третій I_3 і четвертій I_4 підрешітках: I_1, I_2 – при повертанні ГОЕ відносно осі Oy; I_3, I_4 – відносно осі Ox.

Рівень перетинання кривих кутової селективності I_1, I_2, I_3 і I_4 визначається значенням інтенсивностей I_1, I_2, I_3 і I_4 при нормальному падінні випромінювання на ГОЕ. В цьому випадку інтенсивності всіх променів однакові і це положення ГОЕ відповідає нуль-відліку. При зміні ж кута падіння, як слідує з Рис.4.19, у результаті енергообміну між дифрагованими пучками відбувається перерозподіл інтенсивностей з протилежними знаками.

Таким чином, дифракція світла на ГОЕ має такі властивості, що кожна пара підрешіток за зміною інтенсивності дифрагованих на них пучках може забезпечувати незалежні вимірювання кутового зміщення об’єктів по відповідній координаті. Для цього необхідно тільки на шляху кожного з дифрагованих пучків

(Рис.4.18) встановити фотоприймачі, відповідно, попарно ввімкнуті за диференційною схемою. Тоді величина вихідного сигналу диференційного підсилювача $\Delta I_y = I_2 - I_1$ і $\Delta I_x = I_4 - I_3$ буде за величиною і напрямком кутового зміщення світлочутливого середовища відносно падаючого променя, функціонально залежною (4.30), та буде визначатися властивостями дифракційної структури, що показана на Рис.4.20.

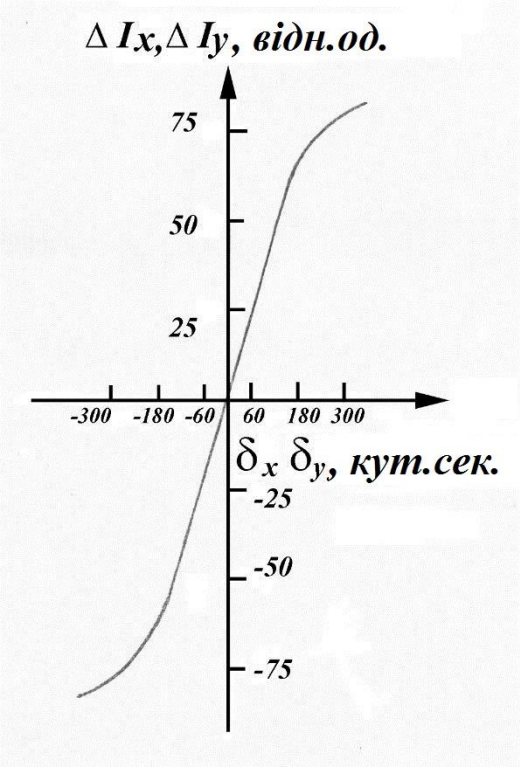

Рис.4.20. Залежність вихідних значень сигналу диференційного підсилювача ΔI_y і ΔI_x від кута обертання ГОЕ.
δ_x – кут обертання ГОЕ відносно осі Oy, δ_y – відносно осі Ox.

Для використання ГОЕ у системі візування пристрій повинен бути оснащений оберненим зв’язком, що забезпечує компенсацію, яка викликана будь-якими причинами обертання об’єкту від зазначеного напрямку.

Процес візування за пропонованим способом полягає у наступному. Пристрій, за допомогою якого відбувається візування на заданому напрямку, пов'язують з ГОЕ. Лазерний пучок світла падає на ГОЕ та визначає напрямок візування. Світло, що проходить крізь ГОЕ, утворює п'ять променів – чотири дифрагованих і один проходячий. Випромінення, що проходить крізь дифракційну структуру, співпадає по напрямку розповсюдження з падаючим на ГОЕ лазерним променем, та у роботі пристрою не приймає участі і продовжує забезпечувати напрямок візування. Інтенсивності дифрагованих променів реєструються датчиками та подаються на вхід диференційного підсилювача. Вихідний сигнал з підсилювача, якій відповідає різниці $\Delta I_y = I_2 - I_1$ і $\Delta I_x = I_4 - I_3$, подають на виконуючий механізм, що повертає пристрій в залежності від полярності сигналу, що подається (+ – або – +), в той або інший бік навколо осі Oy або Ox. У випадку, коли $I_1 = I_2 = I_3 = I_4$, на виконавчий механізм напруга не подається, обертання відсутнє – пристрій реєструє заданий напрямок. Якщо об'єкт візування (або пристрій візування) повернувся, то в результаті перерозподілу енергії між променями I_1, I_2, I_3 і I_4 на виході підсилювача виникають сигнали ΔI_x і ΔI_y, які примушують виконавчий механізм повертати пристрій візування навколо осей Oy або Ox, доти, поки інтенсивності променів досягнуть рівності, а сигнали, що повертають пристрій, компенсуються, і пристрій повернеться до вихідного стану ($\Delta I_x = \Delta I_y = 0$).

Процес візування за допомогою ГОЕ можливо здійснювати і по розсіяному від об’єкту візування лазерного світла. Порівняно просто це здійснити, якщо джерело розсіяного світла від об’єкту візування можливо розглядати як точкове. В цьому випадку ГОЕ розміщується у фокусі збираючої лінзи, а пристрій реєструє заданий напрямок візування ($\Delta I_x = \Delta I_y = 0$), коли точкове джерело розсіюваного від об’єкту візування світла лежить на головній оптичній осі лінзи. При відхиленні точкового джерела розсіюваного світла від головної оптичної осі лінзи, в результаті зміщення об’єкту візування (або пристрою візування), на виході підсилювача виникають сигнали ΔI_x і ΔI_y, які через виконавчий механізм повертають пристрій у початковий стан реєстрації заданого напрямку візування на точкове джерело розсіяного світла.

Таким чином, як виходить з отриманих результатів, використання кутових селективних властивостей тривимірних голографічних дифракційних решіток дозволяє створити на їх основі принципово нові ОЕП, що відрізняються простотою конструкції, високою точністю вимірювань з широкими функціональними можливостями. Слід зауважити також, що більш різкої кутової селективності ГОЕ і, відповідно, більш високої точності вимірювань можна досягти при використанні при запису спекл-хвилі [294]. Крім того, у таких ГОЕ з’являється також ряд нових властивостей і, у першу чергу, трансляційна селективність [295], пов’язана з неузгодженістю записаної та зчитаної спекл-структури. Зміна інтенсивності записаного променя на 100% досягає при зсуві дифракційної структури на ≈ 5 *мкм*. Це дозволяє

використовувати такі дифракційні структури не тільки для лінійних переміщень на основі двокоординатного ГОЕ (Рис.4.18), як показано на Рис.4.21.

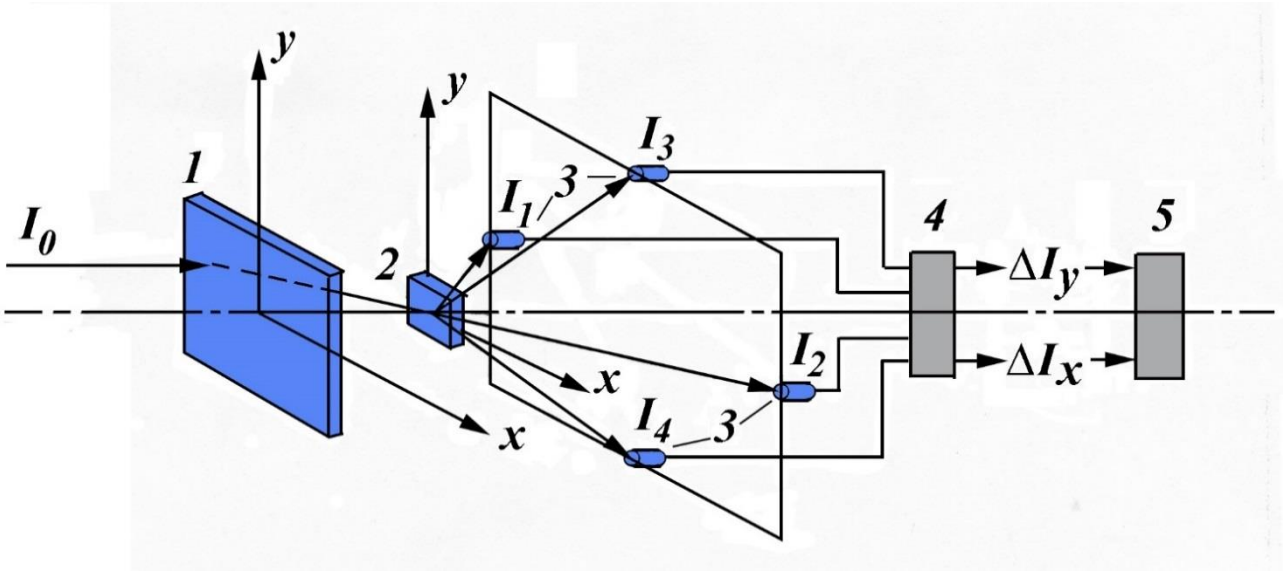

Рис.4.21. Принципова схема двокоординатного датчика положення лазерного променя на основі ГОЕ: 1 – голографічна лінза; 2 – ГОЕ, що складається з 4-х підрешіток; 3 – фотоприймач; 4 – диференційний підсилювач; 5 – індикаторний пристрій.

При зміщенні падаючого променя I_0 у напрямку осей Ox або Oy по поверхні голографічної лінзи 1 змінюється кут падіння його на ГОЕ 2 і, відповідно, інтенсивності дифрагованих променів I_1, I_2, I_3 і I_4. По зміні інтенсивності цих променів визначають кут падіння променя ψ на ГОЕ 2. Отже, знаючи просторове розташування кута падіння променя I_0 на ГОЕ 2, що знаходиться у фокусі F голографічної лінзи 1, нескладно визначити і положення променя I_0 на голографічній лінзі: $x = F\tan\psi_x,\ \ y = F\tan\psi_y$. Фокусна відстань F голографічної лінзи визначає діапазон і точність вимірювання.

4.5. Реєстрація і відтворення світлових пучків з топологічними дефектами.

В даний час все більша кількість робот присвячується вивченню світлових пучків з дислокаціями хвильового фронту, або оптичних вихорів. Їх можливо розглянути як оптичні аберації, принципово відмінні від розглянутих у класичній оптиці. Результатом таких аберацій на поверхні хвильового фронту і найпростішою з них є гвинтова дислокація (ГД) [296]. У цій роботі ми обмежимося розглядом пучків з ГД.

Якщо у пучку, який за своїми властивостями близький до плоскої хвилі, присутня ГД, то його хвильовий фронт вже неможливо представляти як сімейство непересічних поверхонь, відстань між якими дорівнює довжині хвилі. У поперечному зрізі такого пучка присутня особлива точка, при обході навколо якої у площині, перпендикулярній до напрямку розповсюдження, фаза (аргумент комплексної амплітуди поля) змінюється на величину $\pm 2\pi$ в залежності від напрямку обходу і знак дислокації (права або ліва), що присутні у пучку. Хвильовий фронт в таких пучках є гвинтовою поверхнею, вісь якої проходить крізь особливі точки. У самих цих точках фаза хвилі невизначена (а, отже, досягає абсолютного нуля амплітуди). Оскільки напрямок розповсюдження світлової енергії, що задається вектором Умова-Пойнтінга, перпендикулярний до поверхні хвильового фронту, в околі ГД будуть відбуватися «завихрення» енергетичного потоку. Ці особливості роблять світлові пучки з ГД і іншими топологічними дефектами, цікавими як з теоретичної точки зору, так, без сумнівів,

і з практичної. Є підстави припустити, що вони повинні знайти широке застосування у вимірювальних і діагностичних системах [297]. Вже є перші роботи подібного плану, наприклад, пов’язані з аналізом випадково-неоднорідного середовища (у тому числі турбулентної атмосфери) [298], вихровий оптичний ефект Магнуса може бути використаний для аналізу якості оптичних волокон [299] і таке інше.

Проте, зараз кількість подібних робіт все ж невелика. Очевидно це пов’язано не тільки з новизною цього напрямку, але і з труднощами експериментального плану. Саме отримання пучків з ГД не уявляє великої складності. Гвинтові дислокації автоматично виникають у лазерних пучках зі спекловою структурою [300], але їх розташування і знак дислокації неможливо контролювати оскільки вони випадкові.

Також пучки з ГД можуть формуватися у резонаторах багатомодових лазерів [301], де можливо юстировкою забезпечити формування так званої Лагерр-Гауссової моди, при якій розподілення випромінювання у поперечному зрізі має форму кільця (Рис.4.22, *б*). У цьому випадку в пучку присутня ГД, вісь якої проходить за центром темної плями. Можливо отримати і більш складні моди випромінення з топологічними дефектами. Цей спосіб отримання пучків з ГД надійний і простий в використанні, але більшість сучасних лазерів з достатньою довжиною когерентності працює у одномодовому режимі, а у більшості зовсім не передбачена можливість юстування. Нами у роботі використовувався лазер ЛГ-75.

У цьому випадку в пучку присутня ГД, вісь якої проходить по центру темною плямою. Можна отримати і складніші моди випромінювання з топологічними дефектами. Цей спосіб отримання пучків з ГД надійний і простий у використанні, але більшість сучасних лазерів із достатньою довжиною когерентності працює в одномодовому режимі, а у багатьох взагалі не передбачено можливості юстування. Нами в роботі використовувався лазер ЛГ-75.

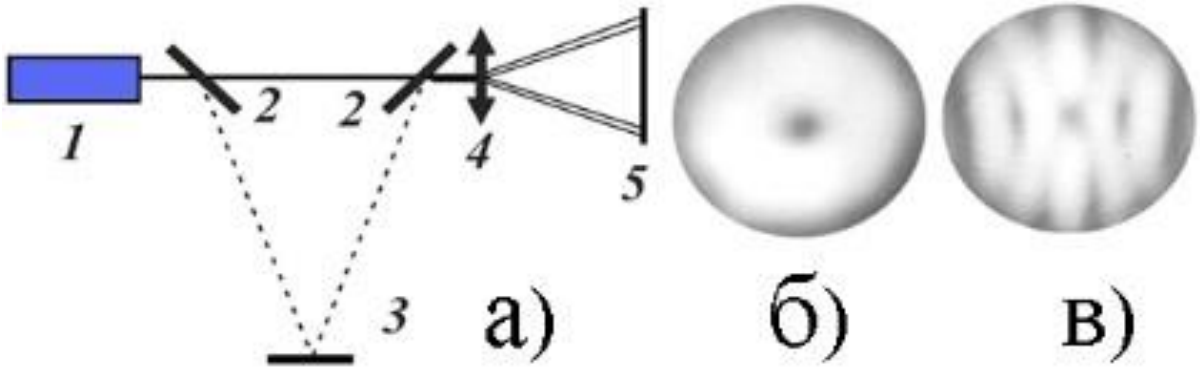

Рис.4.22. *а*) схема ГД у випроміненні лазера, що генерує Лагерр-Гауссову моду (1 – лазер ЛГ-75, 2 – напівпрозорі дільники, 3 – дзеркало, 4 – лінза, 5 – екран);

б) поперечний зріз вихідного пучка;

в) картина інтерференції двох пучків з ГД різних знаків.

Існує ще одне ускладнення, пов’язане з виявленням ГД. Так як ГД являє собою чисто фазову особливість, тому виявити її наявність можливо тільки при інтерференції з іншим пучком – аналізатором, наприклад, як показано на Рис.4.22, *а*. У цьому випадку інтерферують два пучка з дислокаціями протилежних знаків. Обернення знаку дислокації досягається, якщо різниця числа відбиття у двох плечах інтерферометра є непарною.

Присутність ГД визначається за наявністю характерних «вилочок» (Рис.4.22, *в*) в інтерференційній картині у випадках бічного зсуву пучків відносно одне одного, або петель у випадку радіального зсуву (зміна радіусу кривини). Найбільш простим для розгляду є випадок інтерференції пучка з ГД і пучка-аналізатора з плоским (сферичним) хвильовим фронтом.

Оскільки неможливо отримати стійку інтерференційну картину при накладенні випромінювання двох лазерів, необхідно мати прості та надійні способи перетворення пучка з ГД у пучок з плоским хвильовим фронтом, або навпаки.

Відомо декілька засобів, які дозволяють здійснити таке перетворення. Один з найбільш простих способів створення ГД у гауссовому пучку з вихідним плоским або сферичним фронтом описаний у роботі [302] і показаний на Рис.4.23, *а*.

Сутність методу полягає у вступі в область фокусування лазерного пучка об’єкта, що забезпечує різкий градієнт фази (тонка прозора платівка, наприклад, покривне скло); що і викликає формування ГД. Даний метод простий і надійний, може бути використаний з будь-яким типом лазерів, однак і йому притаманні недоліки.

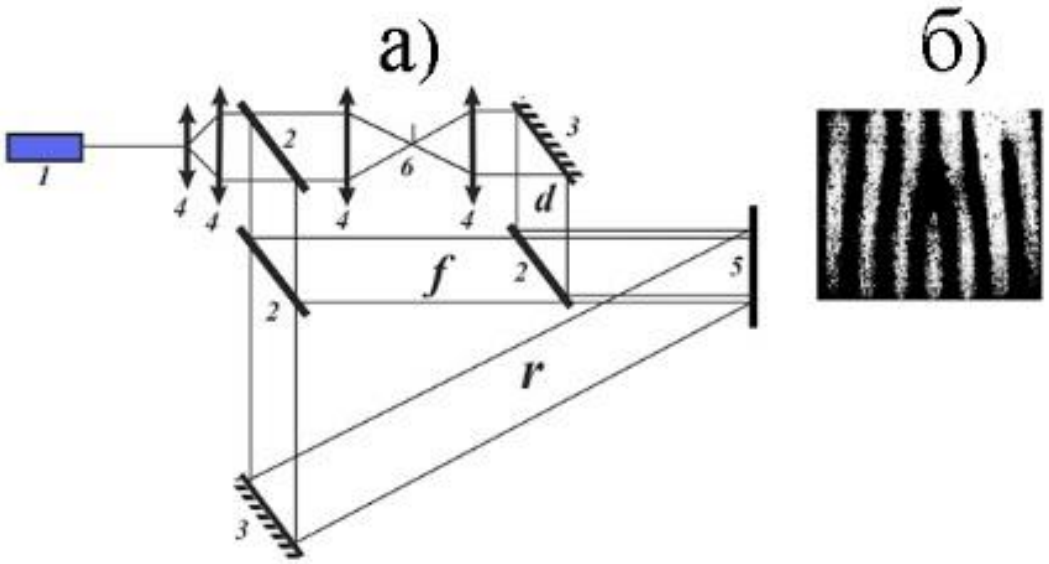

Рис.4.23. *а*) Схема перетворення пучка з плоским фронтом у пучок з ГД та наступною реєстрацією його (1 – лазер, 2 – напівпрозорі поділювачі, 3 – дзеркало, 4 – лінзи, 5 – екран або голографічна пластинка, 6 – покривне скло; літерами позначені: *d* – пучок з дислокацією, *f* – пучок-аналізатор з плоским фронтом, *r* – опорний пучок для запису голограми);
б) картина інтерференції двох пучків *d* і *f*.

Основним недоліком даного методу є те, що він дуже чутливий до зміщення усіх оптичних елементів схеми, а, отже, доводиться застосовувати стандартну голографічну техніку – жорсткі кріплення, ретельний захист від вібрації, коливань температури і таке інше.

З експериментальної точки зору найліпшим є використання у якості джерела ГД голограмних оптичних елементів (ГОЕ), за допомогою яких, як відомо, можливо здійснювати практично будь-які перетворення оптичних полів. Ідеальними є синтезовані голограми, які дозволяють отримати будь-який наперед заданий

тип топологічних дефектів. Цей напрямок інтенсивно розвивався М.С. Соскіним з співробітниками [303], але виробництво синтезованих голограм потребує відповідного устаткування, складного і коштовного (принаймні для штучного виробництва). Тому у цій роботі використовувались не синтезовані голограми, а голограми записані у реальних умовах.

Використований нами метод є комплексним, – спочатку створюється пучок з ГД, відповідно, однією з описаних вище методики, а потім з його допомогою записується голограма, яка сама може служити джерелом ГД у подальших експериментах. З міркувань зручності, у якості опорного, використовувався пучок з плоским або сферичним фронтом. Схема такого запису приведена на Рис.4.23, *а*. На Рис.4.23, *б* показана картина інтерференції пучка з ГД і пучка-аналізатора з плоским фронтом, якій і був використаний для голографічного запису.

При відновленні голограми пучок, що дифрагував на ній, містить ГД. Пучок-аналізатор для виявлення ГД може бути отриманий різними способами – за допомогою стандартних оптичних елементів (Рис.4.24, *а*), за допомогою додаткової голограми (Рис.4.24, *б*), або він може бути записаний на тій же голограмі за допомогою додаткової експозиції (Рис.4.24, *в*).

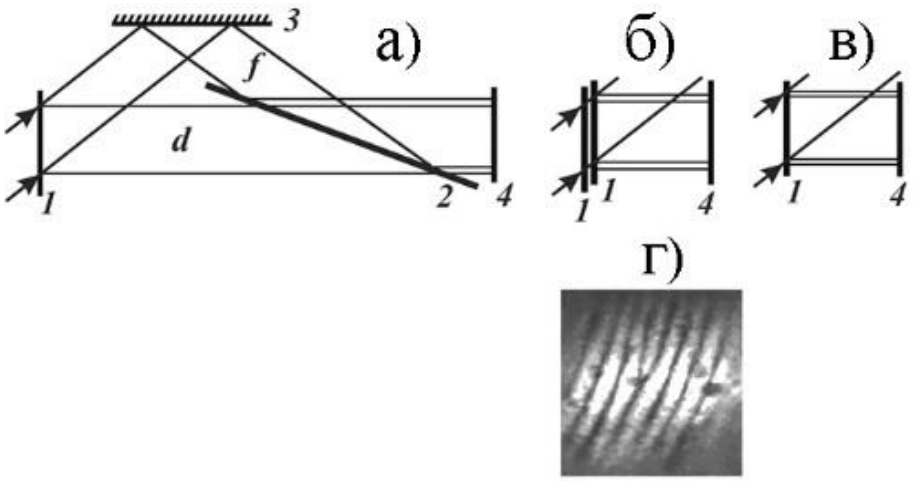

Рис.4.24. Можливі варіанти відновлення пучків з ГД і пучків – аналізаторів: 1 – голограма (ГОЕ), 2 – напівпрозорі дільники, 3 – дзеркало, 4 – екран.

Вибір одного з цих варіантів залежить від умов експерименту. Картина інтерференції пучків, отриманих за схемою Рис.4.24, *б*, показана Рис.4.24, *г*.

У цій роботі для отримання об’ємних пропускаючих голограм ми використовували галогенсрібну фотографічну емульсію з гетерофазними мікросистемами складу «ядро CaF_2-оболочка $AgBr(I)$», отримання і використання якої описано у Розділі 1.

Така емульсія відрізняється наступними властивостями, необхідними у даному випадку:

1. Ефективна товщина записаних голограм досягала 60 *мкм*, тому отримані ГОЕ мали всі якості об’ємних голограм (при відновлені присутній тільки один дифракційний порядок, напрямок його розповсюдження практично не змінюється при зміні кута нахилу голограми, і таке інше).

2. ДЕ записаних голограм у проходячому світлі досягає 65%.

3. Світлочутливість вказаної емульсії така ж, як і у випадку галогенсрібних фотоматеріалів, емульсія може бути сенсибілізована до різних ділянок спектру.

4. Важливою якістю досліджуваної емульсії є мала зміна товщини голограми у процесі обробки (менше 10%), і, отже, малі спотворення у голограмах.

Таким чином, нами створені матеріали та відпрацьована методика, що дозволяє отримати високоефективні ГОЕ, які можуть бути використані у експериментальній роботі як джерела пучків з топологічними дефектами. Не дивлячись на те, що в наш час відомо багато доступних способів отримання пучків з ГД [304], використання такої голографічної техніки значно полегшує і спрощує постановку експериментів у сингулярній оптиці [305, 306], крім того, у більшості випадків він може бути єдиним можливим варіантом.

ВИСНОВОК

Запропоновано технологію отримання емульсій з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», яка дозволяє реалізувати світлочутливе середовище, що зберігає, з одного боку, світлочутливість галогенсрібної емульсії, а з іншого – забезпечувати фазовий контраст і ефективну товщину, які достатні для запису у збіжних пучках тривимірної пропускаючої голограми з високою ДЕ і з високою спектральною і кутовою селективністю.

Специфіка спектральної сенсибілізації гетерофазних мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», при якій закріплення барвника можливо, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки, у порівнянні зі звичайними галогенсрібними емульсіями, дозволяє не тільки розширити область спектральної чутливості емульсії у довгохвильову частину спектру, а і застосовувати для запису об'ємних голограм лазери з різними довжинами хвиль випромінювання.

Для з'ясування механізму високотемпературних фотохімічних перетворень у ХСН і ЛГК запропонована методика дослідження, що забезпечує взаємозв'язок фотоіндукованих змін оптичних і фотоелектричних властивостей ХСН і ЛГК при підвищених температурах, а також можливості опису цих змін з єдиних позицій. На основі встановлених механізмів і специфічних властивостей термічно активованих фотохімічних процесів у ХСН і ЛГК, запропоновано новий засіб об'ємного голографічного запису, що забезпечує отримання оптично стійкої об'ємної молекулярної дифракційної структури з керованими параметрами.

Для усунення впливу різних зовнішніх факторів на стійкість інтерференційної картини, що формує молекулярні дифракційні структури у процесі їх експонування при підвищених температурах, нами, крім того, що запис відбувається у вакуумі, була розроблена система просторової стабілізації інтерференційної картини у процесі запису. Крім цього, запропоновані методи вимірювання, які дозволили встановити у різні моменти голографічного запису зміни коефіцієнту поглинання і показника заломлення (амплітудну і фазові компоненти решітки), фазовий зсув просторового розподілення коефіцієнту поглинання і показника заломлення решітки відносно записуючої інтерференційної картини, а також спектральну залежність амплітуд модуляції коефіцієнтів поглинання і заломлення решітки.

Все це дозволило методами голографної оптики розробити технологію виготовлення тривимірних пропускаючих голограмних оптичних елементів з керованими характеристиками для різних оптичних пристроїв, що мають унікальні властивості, які недосяжні іншими способами:

- для амплітудної модуляції і фазово-амплітудного перетворення світлової хвилі;
- для вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні;
- для просторового поділу монохроматичного світлового потоку, на необхідну кількість променів з керованим співвідношенням інтенсивностей розподілених пучків у інтервалі $0 \div 1$;

- для вимірювання кутових переміщень і візування як по одній, так і по двом координатам;
- для реєстрації і відтворення світлових пучків з топологічними дефектами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Leith E., Upatnieks J. Reconstructed wave fronts and communication theory. // J. Opt. Soc.Am. – 1962, – Vol.52, № 10, – P. 1123-1130.

2. Leith E., Upatnieks J. Wavefront reconstruction with continuous tone objects. // J. Opt. Soc. Am. – 1963, – Vol.53, № 12, – P. 1377-1381.

3. Leith E., Upatnieks J. Wavefront reconstruction with diffused illumination and three-dimensional objects. // J. Opt.Soc. Am. – 1964, – Vol. 54, № 11, – P. 1295-1301.

4. Денисюк Ю. Н. Некоторые проблемы и перспективы голографии в трехмерных средах. // Оптическая голография. – Мир: 1982. – Т. 2. – С. 691-729.

5. Гейлорд Т. К., Мохарам М. Г. Анализ и применение оптической дифракции на решетках. // ТИИЭР. – 1985. – Т. 73, № 5. – С. 53-103.

6. Евальд П. Кристаллооптика видимого света и рентгеновских лучей. // УФН. – 1966. – Т. 89, вып. 2. – С. 287-299.

7. Суханов В. И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи. // Оптический журнал. – 1994. – № 1. – С. 61-70.

8. Сахно С. В., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. Характеристики голографической записи при предельно достижимых толщинах регистрирующего трехмерного материала. // ЖТФ. – 1993. – Т. 63, вып.12. – С. 70-79.

9. Барачевский В. А. Светочувствительные регистрирующие среды: применение в голографии. В кн.: Ю. Н. Денисюк – основоположник отечественной голографии: Сборник трудов Всероссийского семинара. // СПб: СПбГУИТМО. – 2007. – С. 226-240.

10. Дмитриев А. Л. Объемные голограммы в устройствах волоконнооптических систем передачи информации. // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. – Л.: Наука. – 1989. – С. 112-117.

11. Т. Я. Кальницкая, А. М Корсакова и др. Голограммный светоделитель на слое бихромированной желатины. // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т. 67, вып.1. – С. 212-214.

12. Одулов С. Г., Соскин М. С., Хижняк А. И. Лазеры на динамических решетках. // М.: Наука. – 1990.

13. B. L. Volodin, S. V. Dolgy, E. D. Melnik, E. Downs, J. Shaw, V. S. Ban. Wavelength stabilization and spectrum narrowing of high-power multimode laser diodes and arrays by use of volume Bragg gratings // Opt. Lett., 29, 1891-1893, (2004).

14. Денисюк Ю. Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения. // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 144, вып. 6. – С. 1275-1278; Оптика и спектроскопия. Ч.I. – 1963. – Т. 15, №4. – С. 522-532; Оптика и спектроскопия. Ч.II. – 1965. – Т. 18, №2. – С. 286-293.

15. Лашков Г. И., Суханов Г. И. Полимеры реоксан – новый класс несеребряных светочувствительных материалов для голографии. // Труды ГОИ. – 1987. – Т. 83, вып.197. – С. 18-54.

16. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. Пер. с англ. – М., Мир, 1973. – 686 с.

17. В. А. Барачевский. Современное состояние разработки светочувствительных сред для голографии (обзор). // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, вып. 3. – С. 371-399.

18. Ванин В. А., Вагин Л. Н., Королев В. А. Сравнительные голографические характеристики высокоразрешающих фотопластинок. // Регистрирующие среды для голографии. – Л.: Наука. – 1975. – С. 69-79.

19. Новые регистрирующие среды для голографии. // Под ред. В. А. Барачевского. – Л.: Наука. – 1983. – 199 с.

20. Гомза Ю. П., Кузилин Ю. Е., Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В. Механизм образования фазового контраста в регистрирующих слоях на основе бихромированной желатины. // Успехи научной фотографии. Т. XXVI. – М.: Наука, – 1990. – С. 124-136.

21. Кучинский С. А., Суханов В. И., Хазова М. В. Принцип формирования голограмм в капиллярных композитах. // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 72, вып. 3. – С. 716-730.

22. В. И. Суханов, М. В. Хазова, Н. С. Шелехов и др. Объемные фазовые голограммы в светочувствительных системах с капиллярной структурой. // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. – Л.: Наука. – 1989. – С. 86-105.

23. Яворская Н. И., Преварский С. А., Возная С. В. Спектральная сенсибилизация хромированной желатины к красному свету. // Регистрирующие среды для изобразительной голографии и кинематографии. – Л.: Наука. – 1979. – С. 116-119.

24. Несеребряные фотографические процессы. // Под ред. А. Л. Картужанского. – Л.: Химия. – 1984. – 376 с.

25. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. // М.: Химия. – 1977. – 277 с.

26. Регистрирующие среды для голографии. Под ред. Н. И. Кириллова и В. А. Барачевского. – Л.: Наука. – 1975. –165 с.

27. Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. – Рига: Зинатне. – 1986. – 232 с.

28. Тюрин А. В., Попов А. Ю., Мандель В. Е., Белоус В. М., Механизмы высокотемпературной голографической записи в материалах состава *As-S*. // ФТТ. – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 379-390.

29. 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.

30. Алексеев-Попов А. В., Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Тюрин А. В. Особенности записи голограмм в кристаллах KCl на основе F→X преобразования. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 5, вып.12. – С. 709-713.

31. Озолс А. О. Предельные характеристики амплитудно-фазовых голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KBr. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. Физ. и техн. наук. –1978, №5, – С. 16 – 25.

32. В. В. Белза, Ю. Ю. Блинец и др. Оптические элементы на основе халькогенидных стекол. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1983. – Т. 39, №2. – С. 295-299.

33. А. Тюрин, С. Жуков, А. Ахмеров. Создание, свойства и применение трехмерных голограммных оптических элементов (на основе микросистем «ядро CaF_2 – оболочка AgBr»). Монография // LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG. 2021. 120 с. ISBN-13:978-620-4-20857-2. 2021. 120 с.

34. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности / К. В. Чибисов – М.: Наука, 1980. – С. 16.

35. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов / Б. Хонигман // – М.: ИЛ: 1961. – С. 15.

36. Процессы реального кристаллообразования под редакцией Н. В. Белова – М.: Наука, 1977. – С. 15.

37. Belous V. M. Photographic Emulsions with Heterophase Microcrystals of "Non Silver Core - Silver Halide Shell" Type / V. M. Belous, D. G. Nizhner, V. P. Churashov // IS&T's 48th Annual Conference Imaging on the Information Superhighway May 7-11, 1995. – Washington. – P. 337-340.

38. Жиров Н. Ф. Люминофоры (светящиеся твердые составы) / Н. Ф. Жиров // – М.: Оборонгиз, 1940. – 478 с.

39. Урусов С. В. Теоретическая кристаллохимия // 1987. М: Изд. МГУ, 272 с.

40. Чибисов К. В. Фотографическое проявление / К. В. Чибисов – М.: Наука. – 1989. – 208 с.

41. K. Mirofushi, A. Hirata, Y, Tsunoda et. Al. // Proc. Int. Conf. of Phot. Sci., Tokyo 1967, Sec. 1.

42. Протас И. Р. Высокоразрешающие фотографические материалы / И. Р. Протас // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. – 1969. – Т. 14, вып. 3. – С. 209-211.

43. Подорожная Л. В. Кристаллизация и свойства однородных композиционных микрокристаллов галогенидов серебра фотографических эмульсий / Л. В. Подорожная: Автореф. дис. канд. тех. наук. – М.: ГосниихимФотоПроэкт, 1992. – 17 с.

44. Moisar E. Der Einflub der Wachstumbedingungen suf die Kristalltracht der Silberhalogenide / E. Moisar, E. Klein, // Ber. Bunsennges. – 1963. – B. 67, N 9. – S. 946-956.

45. Claes F. H., Lebeer F., Vanasche W. Cristal habit modification of AgCl by impurities determination // J. Photogr. Sci. – 1973. – V. 21, N1. – P. 21-39.

46. Moisar E. Formation nature and action of sensitivity center and latent image specs // Photogr. Sci. Eng. – 1981. – V. 25, N 1. – P. 45-50.

47. Trivelli A. P. The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions / A. P. Trivelli, S. E. Sheppard // 1921, Van Nostrand Cy, N. J., Eastmen Kodak Co., Rochester.

48. Бреслав Ю. А., Уксусова В. А. Однородные фотографические эмульсии // ЖНиПФиК – 1974. – Т.2, вып. 4. С. 296-316.

49. Шапиро Б. И. Агрегация цианиновых красителей: фотографические проблемы // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, N 3. –

С. 243-267; А. В.Тюрин, С. А.Жуков, О. В. Ламзаки. Взаимодействие красителей с нанокластерами, адсорбированными на поверхности микрокристаллов AgBr. // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т.112, № 5. – С. 771-778.

50. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса // – Л.: Химия, 1980. 672 с.; А. В. Тюрин, С. А. Жуков, О. В. Ламзаки. Спектральная сенсибилизация эмульсии, содержащей гетерофазные микросистемы «ядро CaF_2 − оболочка AgBr» // Вестник Харьковского национального университета, серия «Физика», – 2012, № 1020, вып. 17, С. 68-73.

51. Гороховский Ю. Н. Спектральные исследования фотографического процесса / Ю. Н. Гороховский. – М.: Физматгиз. – 1960. 183 с.

52. Жуков С. О. Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси ті їх сенсибілізація у мікросистемах «ядро – галогенсрібна оболонка». Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук по спеціальності 01.04.17. Одеса, 2018, 43 с.

53. Белоус В. М. Заращивание адсорбированного красителя оболочкой галогенида серебра в гетерофазных микрокристаллах / В. М. Белоус, Д. Г. Нижнер, Н. А. Орловская, П. Г. Херсонская // Журн. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. – 1990. – Т. 35, вып. 4. – С. 299-301.

54. Белоус В. М. Люминесцентные исследования механизма спектральной сенсибилизации 1,1’-диэтил, -2,2’–цианином галогенидосеребряных фотографических эмульсий / В. М. Белоус,

В. И. Толстобров, Б. И. Шапиро // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Т. 49, вып. 3. – С. 532-537.

55. Nizhner D. G. Preparation and Properties of Photographic Emulsions with Heterophase Microcrystals Comprising Nonsilver Cores and Silver Halide Shells / D. G. Nizhner, V. M. Belous, V. P. Churashov // J. Imag. Sci. and Techn. – 1995. – V. 39, №1. – P. 56-66.

56. Белоус В. М., Жуков С. А., Свиридова О. И. Особенности химической сенсибилизации фотографических эмульсий, полученных с использованием аммиака. // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39, №1. – С. 36-38

57. Тюрин А. В. Механизм антистоксовой люминесценции галогенсеребряной эмульсии сенсибилизированной красителем / А. В. Тюрин, В. П. Чурашов, С. А. Жуков, О. В. Павлова // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, № 2. – С. 249-256.

58. Тюрин А. В. Взаимодействие молекулярных и полимолекулярных форм красителя / А. В. Тюрин, В. П. Чурашов, С. А. Жуков, Л. И. Манченко, Т. Ф. Левицкая // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, № 1. – С. 968-974.

59. В. М. Белоус. Фотографическая эмульсия с гетерофазными микрокристаллами – новая среда для записи глубоких трехмерных пропускающих голограмм / В. М. Белоус, Л. И. Манченко, А. Ю. Попов, и др. // Оптика и спектроскопия. – 1999. – Т. 86, №2. – С. 344-348.

60. Чурашов В. П. Принципи та властивості малосрібних фотографічних матеріалів з гетерофазними мікрокристалами для рентгенографії та голографії Автореферат диссертації на здобуття

ступеня канд. фіз.-мат. наук. Одеса 2001; А. В.Тюрин, С. А.Жуков, В. П. Чурашов. Спектральная сенсибилизация красителями микросистем «Ядро – галогенсеребряная оболочка». // Оптика и спектроскопия. –2015, Т. 119, № 3, С. 107-115.

61. Д. Г. Нижнер, В. М. Белоус, В. П. Чурашов и др. Малосеребряные фотографические материалы с гетерофазными микрокристаллами // Журн. научн. и прикл. фотограф, и кинематограф. – 1992. – Т. 37, № 2. – С. 132-139; Тюрин А. В., Жуков С. А., Берков Ю. Н., Ахмеров А. А., Зеленин П. В. Взаимодействие фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя, адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgHal. // Вестник Харьковского национального университета, серия «Физика», – 2010, – С. 210-221.

62. Нижнер Д. Г., Белоус В. М., Чибисов К. В. Особенности проявления эмульсионных микрокристаллов типа «несеребряное ядро – светочувствительная галогенсеребряная оболочка» // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. – 1987. – Т. 32, № 5. – С. 391-393; А. В. Тюрин, В. П. Чурашов, С. А. Жуков, Т. Ф. Левицкая, Ю. Н. Берков. Взаимодействие красителей с нанокластерами Ag_2S, адсорбированными на микрокристаллах AgBr. // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, № 6. – С. 107-113.

63. Tyurin A. V., Bekshaev A. Ya., Zhukov S. A. Interaction between the molecular and aggregated states of the photosensitive organic dyes adsorbed on the surface of AgHal microcrystals // Proc. SPIE 11475, Organic and Hybrid Sensors and Bioelectronics XIII, 114751B (21 August 2020).

64. Bischop S. G., Strom V., Taylor P. C. Optically induced metastable paramagnetic states in amorphous semiconductors. // Phys. Rev. – 1977. – V. 158, N 4. – P. 2278-2294.

65. Tay1or P. C., Strom V., Bischop S. G. Temperature dependence of the density of optically induced localized paramagnetic states in glassy As_2Se_3. // Phil. Mag. – 1978. – V. 378, N 3. – P. 241-247.

66. Treacy D. J., Taylor P. C., Klein P. B. Photo darkening and photo structural effects in glassy As_2Se_3. // Solid. State. Commun. – 1979. – V. 32, N 6. – P. 423-428.

67. Карнатовский В. Е., Наливайко В. И., Цукерман В. Г. Реверсивная запись голограмм в халькогенидных стеклообразных полупроводниках в области повышенных температур. // Квантовая электрон. – М., 1978. – Т. 3, № 1. – С. 219-221.

68. Цукерман В. Г. Запись голограмм в халькогенидных материалах системы *As-S*. // Новые регистрирующие среды для голографии. –Л.: Наука, 1983. – С. 45-64.

69. Н. Г. Дьяченко. Температурные исследования фотоэлектрических и оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников системы *As-S*. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Карнатовский, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин и др. // Автометрия. – 1979. – № 3. – С. 78-85.

70. Краснов В. Ф., Ремесник Б. Г. О механизме обратимых фотоструктурных превращений в пленках As_2S_3. // Автометрия. – 1980. – № 6. – С. 101-105.

71. Tanaka K. Photo-induced dynamical changes in amorphous film. // Solid State Commun. – 1980. – V. 34, N 3. – P. 201-204.

72. Ruske E. Reversibility of photo induced edge shift in evaporated amorphous As_2S_3 film. // Phys. Stat. Solidi (a). – 1976. – V. 35, N 2. – K113-K114.

73. Б. П. Аверьянов. Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях ХСП. / Б. П. Аверьянов, А. В. Колобов, Б. Т. Коломиец, З. М. Любин. // Письма в ЖЗТФ. – 1979. – Т. 30, вып. 9. – С. 621-624.

74. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках As_2S_3. // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т. 3, вып. 18. – С. 943-946.

75. Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В. О механизме фотоиндуцированных изменений оптических констант в халькогенидных стеклах основе *As-Se*. // Изв. ВУЗов. Физика – 1978. – Т. 12. – С. 48-52.

76. Любин В. М. Новое в физике стеклообразных полупроводников. // Физика сложных полупроводниковых материалов. – Л.: ФТИ, 1979. С. 108-126.

77. Н. Г. Дьяченко. Фотоиндуцированные изменения фотоэлектрических и оптических свойств стеклообразного As_2S_3. / Н. Г. Дьяченко, В. Г. Ремесник, А. В. Тюрин и др. // УФЖ. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 1147-1152.

78. Н. Г. Дьяченко. Особенности температурной зависимости фотоструктурных превращений в материале системы *As-S*. / Н. Г.

Дьяченко, В. Е. Карнатовский, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин и др. // ЖНиПФиК. – 1979. – Т. 24, вып. 5. – С. 385-387.

79. V. G. Tsukerman. Characteristic Features of Temperature Dependence of Photoelectric Properties and Photo Structure Transformations in the *As-S* system material. / V. G. Tsukerman, N. G. Djachenko, A. V. Tyurin at. al. // The Proc. Of the International Conference Amorphous Semicond. 1978. – CSSR, Pardubice, 1978. – P. 673-675.

80. Н. Г. Дьяченко. Фотоиндуцированные изменения оптических и фотоэлектрических свойств стеклообразного сульфида мышьяка. / Н. Г. Дьяченко, Л. Е. Стыс, А. В. Тюрин и др. // Фотохимические процессы регистрации голограмм. – Л.: ФТИ, 1983. – С. 84-88.

81. V. L. Averianov. Thermal and optical bleaching in darkened film of chalcogenide semiconductors. / V. L. Averianov, A. V. Kolobov, B. T. Kolomiets, V. M. Lyubin // Phys. Status Solidi (a). – 1980. – V. 57, N 1. – P. 61-88.

82. Street R. A. Recombination in amorphous semiconductors. // Phys. Rev. (b). – 1978. – V. 17, N 10. – P. 3984-3995.

83. Tonaka K. Photo-induced dynamical change in refractive index in amorphous *As-S* film. // Solid State Common. – 1978. – V.18, N 7. – P. 541-546.

84. Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Туряница И. И. Об эффективности голографической записи на халькогенидном слое. // ЖНиПФиК. – 1977. – №2. – С. 138-139.

85. Street R. A., Mott N. F. State in the gap in glassy semiconductor. // Phys. Rev. Lettr. – 1975. – V. 35, N 22. – P. 1293-1297.

86. Н. Г. Дьяченко. Особенности фотоэлектрических явлений в стеклообразном As_2S_3. / Н. Г. Дьяченко, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. // УФН. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 742-748.

87. Стыс Л. Е., Фойгель М. Г. Глубокие уровни в халькогенидах мышьяка. // ФТП. – 1979. – Т. 13, № 11. – С. 2087-2095.

88. Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы. / Под ред. Коломийца Б. Т. – Кишинев: Штиинца, 1981. – 212 с.

89. Нечаева Т. А., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Фотопроводимость аддитивно окрашенных кристаллов KCl, содержащих F -центры. // Деп. в ВИНИТИ, 12.05.87, № 3412-В87. – 12 с. / Реферат в УФЖ. – 1987. – Т. 32, № 9. – С.1434.

90. Н. Г. Дьяченко. О вспышечном характере кинетики нарастания фототока в стеклообразном сульфиде мышьяка. / Н. Г. Дьяченко, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин и др. // Физ. и техн. полупроводников. – 1982. – Т. 16, вып. 10. – С. 1872- 1874.

91. Kolomiets B. T. Lyubin V. N. Photoelectric phenomena in amorphous semiconductors. // Phys. Stat. Sol. A. – 1973. – V.17; N1. P.11-46.

92. А. Н. Алешин. Изотермическая релаксация темнового тока в пленках сульфида свинца. // А. Н. Алешин, А. В. Бурлак, А. В. Тюрин и др. // Матеріали IV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ:

Прикарпатський університет ім. В.С. Стефаника. 1993, частина II. – С. 260.

93. Шевелева А. С. Фотоэлектрические исследования термо- и фотоструктурных превращений в материалах системы *As-S*. // Автореферат кандидатской диссертации. – Одесса: ОГУ, 1983. – 19 с.

94. А. В. Бурлак. Особенности электрофизических характеристик тонких слоев PbS с низким содержанием окислителя. / А. В. Бурлак, А. В. Тюрин и др. // ФТП. – 1992. – Т. 26, вып. 3. – С. 546-550.

95. А. В. Бурлак. Механизм низкотемпературной фотопроводимости поликристаллических пленок p-PbS. / А. В. Бурлак, А. В. Тюрин и др. // Матеріали IV Міжнародної конференції з фізики та технології тонких плівок. – Івано-Франківськ: Прикарпатський університет ім. В.С. Стефаника, 1993, частина II. – С. 383.

96. Тюрин А. В. Физико-химические процессы в щелочно-галоидных кристаллах и халькогенидных стеклообразных полупроводниках, определяющие регистрацию трехмерных голограмм. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Одесса. – 1995. – 34 стр.

97. Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Тюрин А. В. Релаксация фотопроводимости по переменному току у окрашенных кристаллов KCl // ФТТ. – 1970. – Т. 12, вып. 5. – С. 1571-1573.

98. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Генерация катионных вакансий в процессе образования и разрушения коллоидов в кристаллах KCl. // ФТТ. – 1974. – Т. 16, вып. 5. – С. 1527-1530.

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

100. Аморфные полупроводники. / Под ред. М. Бродского. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 367 с.

101. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. – М.: АН СССР, 1963. – 250 с.

102. Андерсон Ф. Локальные моменты и локализованные состояния. // УФН. –1979. – Т. 127, № 1. – С. 19-40.

103. Мотт Н., Де*В*ис 3. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1982. Т. 1. – 368 с. – Т. 2. – 664 с.

104. Marshall J. M., Owen A. E. Localized states in the gap of amorphous semiconductors. // Phil. Mag. – 1971. – V. 24, N 2. P. 1281 – 1285.

105. Сумров А. В., Пирогов Ф. В. Плотность локализованных состояний у края валентной зоны халькогенидных стекол из концентрационных рядов As_xS_{100-x} и As_xSe_{100-x}. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ и техн. Наук. – 1980, – № 2. – С. 35-42.

106. Ovshinsky S. R., Fritsche H. Localized states in the gap in amorphous semiconductors. // IERB Trans. Electron devices. – 1973. – V. 20, N 1. – P. 91-98.

107. Mott H. F. State in the gap in amorphous semiconductors. // Phil. Mag. – 1966. – V. 13, N 6. – P. 989-994.

108. Mott H. F. Electronic processes in amorphous semiconductors. // Advances in physics. – 1967. – V. 16, N 1. – P. 49-54.

109. Mott H. F., Davis E. A., Street R. A. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors. // Phil. Mag. – 1975. – V. 32, N 4. – P. 558-567.

110. Мотт Н. Электроны в стеклообразных материалах. // УФН. – 1979. – Т. 127, № 1. С. 41-50.

111. Стыс Л. Е., Фойгель М. Г. О природе *D*-центров в халькогенидах мышьяка. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29, вып. 4. – С. 209-212.

112. Мотт Н., Де*В*ис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974. – 472 с.

113. Austin I. G., Mott H. F., at all. Conductivity in semiconductors. // Advances in physics. – 1969. – V. 18, N 1. – P. 41-54.

114. Kosek E., Taus J. The absorption edge of amorphous As_2S_3. // Czech. J. Phys. – 1970. – V.B20, N1. – P.94-99.

115. В. С. Вакаров. Прыжковая проводимость пленок As_2S_3. / В. С. Вакаров, А. Ю. Попов, Л. Е. Стыс и др. // УФЖ, – 1965. – Т. 30, № 3. – С. 394-397.

116. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Статическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1969. –186 с.

117. Воробьев А. А. Ионные и электронные свойства щелочногалоидных кристаллов. – Томск: ТГУ, 1968. – 306 с.

118. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Механизм проводимости аддитивно окрашенных кристаллов KCl. // Депонирована в ВИНИТИ, № 7393-73Деп. – 1973. – 11 с.

119. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Генерация катионных вакансий в процессе образования и разрушения коллоидов в кристаллах KCl. // ФТТ. – 1974. – Т. 16, вып. 5. – С. 1527-1530.

120. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. – М.: Мир, – 1969. – 172 с.

121. Kastner M. Defect chemistry of lone-pair semiconductors. // Phil. Mag. – 1976. – V.37 , N 2. – P. 199-215.

122. Машковцев Р. И., Цукерман В. Г. О природе фотоиндуцированных парамагнитных центров в системе *As-S*. // Автометрия. – 1980. – № 6. – С. 91-93.

123. Kastner M., Adler D., Fritsche H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors. // Phys. Rev. – 1976. – V. 37, № 2. – P. 1504-1507.

124. Elliot S. R. A.c. conductivity due to intimate pairs charged defect centers. // Solid State Commun. – 1978. – V. 27, N 8. – P. 749-751.

125. Kastnet M. Bonding bands, lone-pair bands and impurity states in chalcogenide semiconductors. // Phys. Rev. –1972. – V. 28, N 6. – P. 355-363.

126. Карнатовский Е. Е., Цукерман В. Г. О возможности температурного регулирования свойствами голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников. // Квантовая электрон. – М., 1977. – Т. 4, № 6. – С. 1296-1298.

127. Коломиец Б. Т. Особенности кинетики фотопроводимости слоев селенида мышьяка в видимой и рентгеновской области спектра. / Коломиец Б. Т. и др. // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 9. – С. 2144-2145.

128. Андриеш А. М. Длинновременная кинетика фотопроводимости стеклообразного сульфида мышьяка. / Андриеш А. М. и др. // Кристаллические и стеклообразные полупроводники. - Кишинев: Штиинца, 1977. – С. 118-126.

129. Циуляну Д. И., Тридух Г. М. О вспышечном характере фотоответа в тонких слоях некоторых стеклообразных полупроводников. // ФТП. – 1980. – Т. 14, № 4. – С. 634-637.

130. Street R. A. Luminescence anamorphous semiconductors. // Advances in Physics. – 1976. – V. 25, N 4. – P. 397-454.

131. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых теп. – М.: ИЛ, 1962. – 559 с.

132. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963. – 496 с.

133. Лошкарев В. Е., Любченко А. В., Шейкман М. К. Неравновесные процессы в фотоприемниках. – Киев: Наукова думка, 1981. – 263 с.

134. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. – 192 с.

135. Коломиец Б. Т., Любин В. М. Некоторые особенности фотопроводимости в аморфных слоях трехселенистого мьшьяка. // ДАН СССР. – 1959. –Т. 129, № 6. – С. 789-792.

136. Круглов В. И., Страхов Л. П. Фоточувствительность стеклообразной системы *As-Se*. // ФТП. – 1970. – Т. 4, № 8. – С. 1541-545.

137. В. Л. Аверьянов. Температурная зависимость фотопроводимости в слоях As_2S_3. / В. Л. Аверьянов, Л. Н. Карпова, Б. Т. Коломиец и др. // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 9. – С. 1709-1713.

138. Коломиец Б. Т, Мамонтова Т. К., Степанов Т. Н. Флуктуационные уровни в стеклообразном полупроводнике Tl_2Se As_2Te_3. // ФТП. – 1967. – Т. 9, вып. 1. – С. 27-30.

139. Круглов В. И., Бобров А. И. Люкс-амперные характеристики фотороводимости в аморфных полупроводниках. // Вестник ЛГУ. - 1966. – Т. 10. – С. 125-130.

140. Main C., Owen A. E. Photoconductivity in amorphous semiconductors. // Electronic and structural Properties of Amorphous Semiconductors. – 1973. – P. 527-541.

141. Коломиец Б. Т., Любин В. М. К вопросу о механизме фотопроводимости в аморфных халькогенидных слоях. // ФТТ. – 1960, – Т. 2, вып. 1. – С. 52-54.

142. Стыс Л. Е., Фойгель М. Г. Долговременные релаксации фотопроводимости в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. // ФТП. –1981. – Т. 15, № 4. С. 761-707.

143. Halpern V. On the photoconductivity of amorphous chalcogenide semiconductors. // Phil. Mag. – 1978. – V. 37, No 4. – P. 423-434.

144. Карнатовский В. Е., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г. Высокоэффективная фазовая запись голограмм на халькогенидных пленках в области повышенных температур. // Квантовая электроники. – 1980. – Т. 7, № 5. – С. 1110-1112.

145. Абашкин В. Г., Андриеш А. М., Пономарь В. В. Нелинейное поглощение света в волокнах из стеклообразного сульфида мышьяка в области энергий hν < Eg. // Квантовая электроника. – 1962. – Т. 9, № 10. – С. 2070-2076.

146. Шейкман М. К., Шик А. Я. Долговременные релаксации проводимости и остаточная проводимость в полупроводниках. // ФТП. – 1976. – Т. 10, вып. 2. – С. 209-233.

147. Kastner M., Hudgens S. J. Evidence for the neutrality of luminescence centers in chalcogenide glasses. // Phil. Mag. – 1978. – V. 37, N 6. – P. 665-681.

148. Street R. A., Lucovssky G. Ionicity effects on defects in glasses. // Solid State Commun. – 1979. – V. 31, N 5. – P. 289-293.

149. Greaves G. M., Elliot S. R., Davis E. A. States in the gap in amorphous compounds. // Advances in Physics. – 1979. – V. 28, N 1. P. 49-58.

150. Strom V., Martin T. F. Photo-induced changes in the infrared vibrational spectrum of evaporate As_2S_3. // Sol. State Commun. – 1979. – V. 29, № 4. – P. 527-530.

151. Гуревич С. Б. Реверсивная запись голограмм на пленках халькогенидных стекол. // ЖТП. – 1973. – Т. 43, вып. 1. – С. 217-219.

152. Любин Б. М., Федоров В. А. Реверсивный эффект фотопросветления в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников системы *As-S*. // ФТТ. – 1981. – Т. 23, вып. 8. – С. 2315-2330.

153. Малиновский В. К., Новиков В. Н. Неравновесные фононы и фото-структурные превращения в халькогенидных стеклах. // Препринт № 214. – Новосибирск: Ин-т автоматики и электрометрии СО АН СССР, 1983. – 11 с.

154. Туряница И. И., Кикинеши А. А., Семак Д. Г. Эффект позитивной фотозаписи на слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников // УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 534-538.

155. J. Feinleib. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors. / J. Feinleib, J. De Neufville, S. C. Moss, S. R. Ovehinsky. // Appl. Phys. Letters. – 1971. – V. 18, N 6. – P. 254-257.

156. Tanaka K., Kikuchi M. Anomalous photo induced shift optical transmission edge observed in amorphous As_2S_3 film. // Solid State Communication. – 1972. – V. 11. – P. 1311-1314.

157. В. Е. Дуленов. Структурно-морфологические превращения в пленках сульфида мышьяка, индуцированные

освещением и термообработкой. / В. Е. Дуленов, В. А. Иванченко, В. Г. Цукерман, Н. Ю. Чернышева. // Автометрия. – 1980. – № 6. – С. 35-91.

158. Любин В. М. Структурные превращения и халькогенидных стеклообразных полупроводниках, стимулированные различными внешними воздействиями. // Материалы докл. конф. "Аморфные полупроводники-84". – Габрово (Болгария). – 1984. – Т. 1. – С. 13-17.

159. Д. Г. Семак. Особенности динамической составляющей оптической записи в слоях ХСП. / Д. Г. Семак, Г. Г. Суран, В. И. Микла и др. // Новые регистрирующие среды для голографии. Под ред. В. А. Барачевского, – Л.: Наука, 1983. – С. 83-89.

160. Д. Г. Семак. Особенности оптической записи-стирания на светочувствительных халькогенидных стеклах. / Д. Г. Семак, А. А. Кикинеши, И. И. Туряница и др. // Структура, физ.-хим. свойства и применение некристаллических полупроводников. Матер., конф. "Аморфные полупроводники-80". – Кишинев, 1980. – С. 231-234.

161. Д. Г. Семак. Локализованные состояния и механизм обратимых фотостимулированных превращений в *As-Se*. / Д. Г. Семак, М. И. Марьян, В. И. Шикла и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – Киев: Вища школа, 1987. – Вып. 18. – С. 52-58.

162. Street R. A. Photoconductivity of amorphous semiconductors. // Solid State. Commun. – 1981. – V. 39, N 2. – P. 263-266.

163. Туряница И. И., Семак Д. Г. О записи на халькогенидных

стеклах *As-Se*. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды, Киев: Вища школа, 1979. – Вып. 10. – С. 69-72.

164. Н. Г. Дьяченко. Температурные исследования кинетики фотопроводимости на переменном токе в стеклообразном трисульфате мышьяка. / Н. Г. Дьяченко, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин и др. // Тез. докл. II Республиканской конференции по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. – Одесса: Вища школа, 1982. – С. 109.

165. Н. Г. Дьяченко. О вспышечном характере кинетики нарастания фототока в стеклообразном сульфиде мышьяка. / Н. Г. Дьяченко, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин и др. // Физ. и техн. полупроводников. – 1982. – Т. 16, вып. 10. – С. 1872-1874.

166. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Коротко-временные электрические релаксации в щелочно-галоидных кристаллах. // Изв. ВУЗов. Физика. – 1973. – № 6. – С. 101-106.

167. А. Ю. Ахмеров. Диэлектрические потери и люминесценция литиевоалюмофосфатных стекол, легированных серебром. / А. Ю. Ахмеров, В. В. Голубцов, А. В. Тюрин // Укр. физ. журн. – 1988. – Т. 33, № 10. – С. 1478-1482.

168. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Релаксационные явления в аддитивно окрашенных кристаллах KBr. // ФТТ. – 1972. – Т. 14, вып. 10. – С. 3091-3093.

169. Н. Е. Корсунская. Спектроскопическое исследование взаимодействия локальных центров в кристаллах CdS. / Н. Е. Корсунская, И. В. Маркович, Т. В. Торчинская, М. К. Шейнкман. // Радиотехника и электроника. –1979. – Т. 24, № 4. – С. 829-833.

170. Шейнкман М. К. Увеличение фоточувствительности и интенсивности люминесценции при фототермической диссоциации донорно-акцепторных пар в CdS и CdSe. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15, вып. 11. – С. 673.

171. Попов Н. А. Новая модель дефектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31, вып. 8. – С. 437-440.

172. Фойгель М. Г, Баженов В. К., Соболева Т. Н. Оптическое поглощение в кристаллах с глубокими центрами. // Совещание по глубоким центрам в полупроводниках. Краткое содержание докладов. – Одесса, 1972. – С. 111-112.

173. Street R. A. Non-reductive recombination in chalcogenide glasses. // Solid State Commun. – 1977. – V. 24, N 5. – P. 363-365.

174. Попов А. Ю. Фотостимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах и халькогенидных стеклообразных полупроводниках при записи объемных голограмм. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Одесса. – 1995. – 24 с.

175. Magnusson R., Gailord T. K. Analysis of multi Diffraction of Thick Gratings. // Journ. Opt. Soc. Amer. – 1977. – V. 67, N 9. P. 1165-1170.

176. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. – М.: Мир, 1967. – 616 с.

177. Сердюк В. М. Поперечная дифракция световых пучков на объемных решетках. // ЖТФ. – 1992. – Т. 62, вып. 6. – С. 126-139.

178. Померанцев Н.М. Дифракция света в толстых слоях. // УФН. – 1973. – Т. 111, вып. 3. – С. 507-524.

179. Magnusson R., Gailord T. K. Diffraction Regimes of Transmission Gratings. // Journ. Opt. Soc. Amer. – 1978. – V. 68, N 6. P. 809-814.

180. Ходьков Ю. А. Решение уравнения связанных волн второго порядка для трехмерной периодической среды и дифракционная эффективность псевдоглубоких голограмм. // Оптика и спектроскопия – 1993. – Т. 75, вып. 5. – С. 1040-1052.

181. Барачевский В. А., Дашков Г. П., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. – М.; Химия, 1977. – 280 с.

182. Kogelnik H., Coupted wave theory for thick hologram grating. // Bell. Syst. Techn. – 1969. V. 48, N 9. – P. 2909-2947.

183. Марков В. Б., Одулов С. Г., Соскин М. С. Запись фазовых голограмм в кристаллах ниобата лития. // Регистрирующие среды для голографии. Л.: Наука, 1975. – С.127-134.

184. Денисюк Ю. Н., Савостьяненко Н. А., Васильева Е. И. Особенности записи голограмм в регистрирующей среде реоксан. // УФН. – 1990. – Т. 26. – С. 139-143.

185. Митеева М. Г., Шарланджиев П. С. Об экспериментальном разделении амплитудной и фазовой компоненты голографической записи. / Материалы XI Всесоюзной школы по голографии. – Л.: ЛИЯФ, 1978. – С. 49-57.

186. Tomlinson W. J., Aumiller G. D. Technique for measuring refractive index changes in photochromatic materials. // Appl. Opt. – 1975. – V. 14, N 5. – P. 1100-1104.

187. Bader T. R. Hologram Gratings: Amplitude and phase components. // Appl. Opt. – 1975. – V. 14, N 12. – P. 2818-2819.

188. Зверьков В. А., Савельев В. В., Ванников А. В. Голографические методы исследования фотохимических процессов в конденсированных средах и новые материалы для голографической записи информации. // Успехи научной фотографии – 1990. – Т. 27. – С. 89-102.

189. Bader T. R. Hologram Gratings. Amplitude and Phase components. // Appl. Opt. –1975. – V. 14, N 12. – P. 2818-2819.

190. 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. – №1. – С. 105-109.

191. Tomlinson W. J., Aumfller G. D. Technique for refractive index changes in photochromatic materials. // Appl, Opt. – 1975. – V. 14, N 5. – P. 1100-1104.

192. Ландсберг Г. С. Оптика. – М.: Наука, 1976. – 926 с.

193. Винецкий В. Л., Кухтарев Н. В. Динамическая голография. – Киев: Наукова думка, 1983. – 86 с.

194. Алексеев-Попов А. В., Гевелюк С. А. Влияние сдвига между амплитудным и фазовым компонентами на свойства трехмерных амплитудно-фазовых голограмм. // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. – Л.: Наука, 1989. – С. 25-32.

195. Милер М. Голография. – Л.: Машиностроение, 1979. – 207 с.

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

197. Алексеев-Попов А. В. О предельной дифракционной эффективности объемных амплитудных голограмм. // ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 6. – С. 1275-1278.

198. Д. А. Владимиров, В. Е. Мандель, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl. // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 99, № 1. – С. 155-158.

199. Biegelsen D. K., Street R. A. Photo induced Defects in Chalcogenide Glasses. // Phys. Rev. Lett. – 1980. V. 44, N 12. P. 803-806.

200. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Федоров В. А. Особенности эффекта просветления в стеклообразных пленках *As-S* // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т. 5, вып. 1. – С. 3-8.

201. В. М. Белоус, В. Е. Мандель, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин, Ю. Б. Шугайло. Диффузионный механизм голографической записи в аморфном сульфиде мышьяка // Голографические методы исследования в науке и технике: Труды Школы – симпозиума. Ярославль: ЯГПУ им. К.Д. Ушинского. – 1997 – С. 100-106.

202. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Механизмы высокотемпературной голографической записи в материалах состава *As-S*. // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 379-390.

203. Стыс Л. Е. Биполяронный механизм фотоструктурных превращений халькогенидных стеклообразных полупроводниках. // Успехи научн. фотогр. – 1990. – Т. XXVI. – С. 41-45.

204. В. М. Белоус. Экспрессный метод определения амплитудной и фазовой модуляций в процессе записи трехмерной пропускающей дифракционной решетки. / В. М. Белоус, В. Е. Манделъ, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин // Тезисы докладов 16-ой научно-технической конференции "Высокоскоростная фотография, фотоника и метрология быстропротекающих процессов". – М.: ВНИИОФИ, 1993. – С. 30.

205. Стыс Л. Е., Фойгель М. Г., Особенности донорно-акцепторной рекомбинации в слаболегированных компенсированных полупроводниках. УФТП. – 1985. – Т. 19, вып. 2. – С. 217-223.

206. Полинг Л. Общая химия. – М.: Мир, 1973. – 360 с.

207. Teteris J. Photo induced optical absorption in *As-Se*. // Phys. Status Solidi (a), – 1984. – V. 83, N 1. – P. K47-K50.

208. Кравец А. М., Жаксаликова А. А., Кравец Ф. С. Объемные голограммы на кристаллах NaCl и NaCl:Ca. // Журнал научн. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1976. – Т. 21, вып. 5. – С. 359-362.

209. Ворожейкина Л. Ф., Мумладзе В. В., Шаталин И. Д. Голограммы в облученных кристаллах хлорида калия. // Журнал прикл. спектроскопии. – 1878. – Т. 29, вып. 3. – С. 552-554.

210. Верезин П. Д., Компенец И. Н., Кравец А. Н. Амплитудно-фазовые голограммы на радиационно окрашенных

кристаллах NaCl. // Оптика и спектроскопия – 1977. – Т. 42, вып. 1 – С. 180-183.

211. Tubbs M., Scrivener G. Cathodochromic and photochromic alkali halide crystals for optical information storage. // Phys. Stat. Solidi. – 1971. – A7, № 1. – P. 155-156.

212. Bessent R. C., Runciman W. A. Information storage in potassium iodide. // Brit. Journ. Appl. Phys. – 1966. – V. 17, N 8. – P. 991-993.

213. Кравец А. Н., Березик П. Д. Дифракционная эффективность голограмм на кристаллах NaCl:Ca. // Оптика и спектроскопия – 1976. – Т. 41, вып. 4. – С. 634-636.

214. Mackin A. S. Holographic recording on electron beam colored sodium chloride crystals. // Appl. Opt. – 1970. – V. 9, N 7. – P. 1658-1664.

215. Мелик-Гайказян И. Я., Кравец А. И., Жаксылыкова А. А. Оптическая стабильность F-центров в "усах раскола" и нитевидных кристаллах KCl. // Изв. ВУЗов. Физика. – 1976. – № 1. – С. 132-135.

216. Павлов А. Н., Седов В. В. Механизм низкоэнергетической фототермической записи оптической информации на кристаллах хлорида натрия. // Журнал научн. и прикл. фото- и кинематографии. – 1988. – Т.33, № 2. – С.114-119.

217. Павлов А. К. Многоцветная запись оптической информации на кристаллах NaCl:Mn. // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии. – 1982. – Т. 27, № 3. – С. 191-194.

218. Коренчук А. Ф., Павлов А. Н., Седов В. Б. Механизм многоцветной записи оптической информации на галогенщелочных

кристаллах. // ЖНиПФиК. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 224-227.

219. В. В. Голубцов. Особенности радиационного окрашивания и запись объемных голограмм на кристаллах NaCl с дипольными кислородными центрами. / В. В. Голубцов, А. В. Гольденберг, С. Е. Лукащук, В. Е. Мандель. // Оптика и спектроскопия, – 1979. – Т. 47, вып. 1. – С. 146-150.

220. Голубцов В. В., Гольденберг А. Б. Термооптические преобразования центров в кристаллах NaCl с кислородосодержащими примесями. // Оптика и спектроскопия, – 1977. – Т. 42, вып. 1. – С. 117-121.

221. Гольденберг А. Б., Голубцов В. В., Лукашук С. Б. Фотохромные свойства аддитивно окрашенных кристаллов NaCl, сенсибилизированных кислородом. // Оптика и спектроскопия, – 1978. – Т. 44, вып. 5. – С. 942-946.

222. Гольденберг А. Б., Голубцов В. В., Лукашук С. Б. Запись изображения в далекой ультрафиолетовой области спектра на аддитивно окрашенных кристаллах NaCl, сенсибилизированных кислородом. // Письма в ЖТФ. – 1978. – Т. 4, № 7. – С. 375-378.

223. Озолс А. О. Предельные характеристики амплитудно-фазовых голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl. // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. – 1978, № 5. – С. 16-25.

224. Roder V. Storage properties of F_A-center holograms // Opt. Communs. – 1972, – V. 6, N 3. – P. 270-274.

225. Schneider I. Dispersion and diffraction by anisotropic centers in alkali halides. // Phys. Rev. Lett. – 1974. – V. 32, N 8. – P. 412-415.

226. Shono Y. Inuzuka T., Hochino T. Image Recording on F_A-

centers crystals by He-Ne lazer. // Appl. Phys. Lett. – 1973. – V. 22, N 6, – P. 299-300.

227. Язаки Т., Имаи Т, Киши И. Элемент обратимой оптической памяти в М-центрах в кристаллах NaF. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1977 – Т. 41, № 4. – С. 727-732.

228. Schneider I., Gringerich M.E. Diffraction by M-centers in KCl. // App1. Optics. – 1976. – V. 5, N 10. – P. 2428-2431.

229. Blume H. Highly efficient dichroic phase holograms in KCl:Na. // Opt. Acta. – 1974. – V.21, N5. – P.357-363.

230. Nikolova L., Todorov T., Stefanova P. Polarization sensibility of the photo dichroic holographic recording. // Opt. Communs. –1978. – V. 24, N 1. – P. 44-46.

231. Baldaccini G., Gallerano G.P., Grassano U.M., Meucci M., Scacco A., Somma F., Tiourine A.V., Tonelli N. Optical Pumping and Reorietation F_A-centres in KCl:Li^+. // Phys. Stat. Solidi (b). – 1984. – V. 122. – K.83-K.86.

232. Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. Возможность использования F-Z_1-превращения в кристаллах KCl для записи оптической информации. // Оптика и спектроскопия – 1975. – Т.38, – С. 1023-1025.

233. Бодрягин В. И., Кудрявцев А. А., Шаталов А. А. Запись оптической информации на Х-центрах в кристаллах. // Приборы и техника эксперимента. – 1973. – № 4. – С. 216-217.

234. Gros M. KCl:K prepared for highly efficient holographic storage. // Journ. Opt. Soc. Amer. – 1977. – V. 67, N 12. – P. 1691-1692.

235. Л. Ф. Ворожейкина, В. В. Мумладзе, Т. Г. Хулордова, И. Д. Шаталин. Запись голограмм в облученных кристаллах NaCl излучением гелий-неонового лазера. // Письма в ЖТФ. – 1976. – Т. 4, вып. 2. – С. 99-102.

236. К. К. Шварц. Использование окрашенных ЩГК для записи голограмм. / К. К. Шварц, Д. П. Бандере, Я. Ж. Кристапсон и др. // Проблемы голографии. – М.: МИРЭА, 1973. – Вып. 3. – С. 181-183.

237. Стадник Б., Хоматт М, Хофф Ф. Исследования новых материалов для голографической записи. // Автометрия. – 1974, № 1. – С. 18-22.

238. Воробьев А. А. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах. Томск: ТГУ, 1968. – 390 с.

239. А. В. Алексеев-Попов, Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин. Дисперсия оптических параметров в толстых амплитудно-фазовых голограммах. // Оптика и спектроскопия – 1979. – Т. 47, вып. 3. – С. 583-587.

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

241. Мандель В. Е. Запись объемных фазовых голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl:Cu. // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3, вып. 19. – С. 999-1002.

242. А.с. № 686523 (СССР). Кристалл для записи фазовых голограмм. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. – 1979.

243. А.с. № 586524 (СССР). Кристалл для записи фазовых голограмм. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. – 1979.

244. Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, Т. А. Нечаева, А. В. Тюрин. Запись голограмм на основе F-X преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных кристаллах KBr. // УФЖ. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 361-362.

245. А.с. № 1327705 (СССР). Кристалл для записи голограмм. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, Т. А. Нечаева, А. В. Тюрин. – 1987.

246. А.с. 1459490 (СССР). Способ изготовления объемной дифракционной решетки в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, Т. А. Нечаева, А. В. Тюрин. – 1988.

247. Н. Г. Дьяченко. Объемная дифракционная решетка на основе щелочно-галоидного кристалла. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А.В. Тюрин и др. // Тезисы докладов 4-ой Всесоюзной научно-технической конференции "Фотометрия и ее метрологическое обеспечение". – М.: ВНИИОФИ, 1982. – С.412.

248. А. В. Алексеев-Попов. Запись и хранение оптической информации на центрах коллоидного типа в щелочно-галоидных кристаллах. / А. В. Алексеев-Попов, Н. Г. Дьяченко, А. В. Тюрин и др. // Тезисы докладов седьмого Всесоюзного семинара по оптическим и электрооптическим методам и средствам передачи, преобразования, переработки и хранения информации. – М.:

Институт проблем управления, 1981. – С. 13-14.

249. Алексеев-Попов А. Ю., Гевелюк С. А., Тюрин А. В. Влияние структуры проявленного серебра на спектральные характеристики объемных голограмм. // Сборник трудов IV Всесоюзной конференции по голографии. – Рига; ИФАН, 1985. – Т. 1. – С. 67-68.

250. А.с. № 533079 (СССР). Фотохромный материал. / Н. Г. Дьяченко, В. Е. Мандель, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. – 1976.

251. Алексеев-Попов А. В., Гевелюк С. А. Определение вкладов амплитудной и фазовой модуляции в дифракционную эффективность объемных голограмм. // Оптическая голография. – Л.: Наука, 1983. – С. 14-24.

252. Bendall C. R., Guenther B. D., Hartman R. L. Thick amplitude holograms: effect of nonlinear recording. // Appl. Opt. – 1972. – V. 11, N 12. – P. 2992-2993.

253. Kermisch D. Efficiency of Photochromic Gratings. // J. Opt. Soc. Am. – 1971. – V. 61, N 9. – P. 1202-1206.

254. Бодрягин В. И., Андышула Н. А. Термическое превращение Х-центров в кристаллах NaCl. // ФТТ. – 1974. – Т. 16, № 4. – С. 1010-1014.

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

256. Безручко В. М. Периодический дихроизм окрашенных

щелочно-галоидных кристаллов, наведенный пластической деформацией. // ФТТ. 1972. – Т. 14, вып. 10. – С. 2935-2939.

257. Голубцов В. В., Глауберман А. Е., Гольденберг А. Е. Анизотропия щелочно-галоидных кристаллов с квазиметаллическими и коллоидными центрами. // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 10. – С. 3053-3056.

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

259. Безручко В. М., Бодрягин В. И., Шаталов А. А. Анизотропия коллоидов и эффект Вейгерта в кристаллах хлористого натрия. // ФТТ. – 1970. – Т. 12, вьп. 4. – С. 1091-1094.

260. 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. 305-310.

261. Попов А. Ю., Тюрин А. В., Владимиров Д. А. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях. // Вестник Черкасского университета серия «Физико-математические науки». – 2003. – Вып. 53. – С. 122-131.

262. Зельдович Б. Я., Шкунов В. В., Яковлева Т. В. Расчет шумов и количественное обоснование модовой теории объемных голограмм. // УФН. – 1986. – Т. 149, вып. 3. – С. 511-525.

263. Ragnarsson S. Scattering effects in thick holograms. // Appl. Opt. – 1978. – V. 17, N 1. – P. 116-127.

264. Magnusson R., Gaylord T. Lager scattering induced holograms in $LiNbO_3$. // Appl. Opt. – 1974. – V. 13, N 7. – P. 1545-1548.

265. Sturman B. Goulkov M., Odoulov S. Polarization degenerate parametric light scattering in photorefractive crystals. // Appl. Phys. B. – 1993. – N 56. – P. 193-199; 223-228.

266. Гульков М. Ю. Светоиндуцированное селективное рассеяние света в фоторефрактивных кристаллах в схемах с двумя пучками накачки. / Автореферат канд. диссерт. – Киев: Институт физики АН Украины. – 16 с.

267. Якимович А. П. Динамическое самоусиление шумов рассеяния при записи объемных голограмм. // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Т. 49, вып. 2. – С. 354-358.

268. В. Е. Мандель, В. А. Неклюдов, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин. Эффекты рассеяния в объемных голограммах. // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т. 70, вып. 6. – С. 1286-1290.

269. Денисюк Ю. Н., Савостьяненко Н. А., Зубрицкас В. И. Эффект частичного восстановления в объемных голограммах. // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 63, вып. 5. – С. 1100-1104.

270. Аристов Б. В. Шехтман В. Ш. Свойства трехмерных голограмм. // УФН. – 1971. – Т. 104, вып. 1. – С. 51-76.

271. Винецкий В. Л., Файнгольд М. И. Режимы брэгговской дифракции и каналирования света в объемных решетках. // УФЖ. – 1984. – Т. 29, № 11. – С. 1628-1631.

272. Батерс Дж. Голография и ее применение. – М.: Энергия, 1977. – 224 с.

273. В. В. Белза. Оптические элементы на основе халькогенидных стекол. / В. В. Белза, Ю. Ю. Блинец и др. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1983. – Т. 39, № 2. – С. 295-299.

274. Р. Р. Горин. Голограммная оптика в "ГОИ им. Вавилова". / Р. Р. Горин, С. Н. Корешев, Г. Б. Семенов, В. В. Смирнов. // Оптический журнал. – 1994. – № 1. – С. 26-39.

275. Барачевский В. А., Козенков В. М. Несеребряные и необычные светочувствительные материалы для голографии и оптической обработки информации. // Сб. «Регистрирующие среды для голографии». – Л.: Наука. – 1975. – С. 26-41.

276. Дмитриев А. Л. Объемные голограммы в устройствах волоконно-оптических систем передачи информации. // Оптическая голография с записью в трехмерных средах. – Л.: Наука, 1989. – С. 112-117.

277. Турухано Б. Г., Турухано Н., Методы создания двухкоординатных голографических дифракционных решеток. // Применение методов и средств голографии. – Л.: ФТИ. – 1989. – С. 175-184.

278. Мандель В. Е., Нечаева Т. А., Попов А. Ю., Рыжков А. В., Тюрин А. В., Шугайло Ю. Б. Применение объемной стационарной решетки для амплитудной модуляции света. // Оптический журнал. – 1994, № 10. – С. 19-21.

279. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В., Шугайло Ю. Б. Метод измерения малых линейных перемещений в

нанометровом диапазоне. // Доклады АН Украины. – 1994, № 9. – С. 91-94.

280. Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В., Шугайло Ю. Б. Бесконтактный метод измерения линейных перемещений. // Оптический журнал. – 2003. – Т. 70, № 6. – С. 57-61.

281. Зеленин В. С., Мандель В. Е., Тюрин А. В. Углоизмерительное устройство на основе трехмерных дифракционных решеток. // Научное приборостроение. – 1991, вып.4. – С. 95-98.

282. Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Нечаева Т. А., Тюрин А. В. Светоделитель на объемной голографической дифракционной решетке. // Приборы и техника эксперимента – 1984, № 4. – С. 241-242.

283. Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Быстродействующий спектрорадиометр с голограммным оптическим элементом. // Тезисы докладов XVI Всесоюзной научно-технической конференции «Высокоскоростная фотография, фотоника и метрология быстропротекающих процессов». – Москва. – 1993. – С. 23-25.

284. В. М. Белоус, В. Е. Мандель, А. Ю. Попов, А. В. Тюрин. Использование объемных дифракционных решеток в некоторых оптико-измерительных устройствах. // Тезисы докладов XV всесоюзной научно-технической конференции «Высокоскоростная фотография, фотоника, и метрология быстропротекающих процессов». – М.: ВНИИОФИ. – 1991. – С. 56.

285. А.с. № 1696855 (СССР). Двухкоординатный

оптикоэлектронный угломер. / К. А. Гарибашвили, Н. Г. Дьяченко, А. В. Тюрин и др. – 1991.

286. Мустель Е. Р., Парыгин В. Н. Методы модулирования и сканирования света. – М.: Наука. 1970. – 295 с.

287. Капичин И. И. Оптико-электронные углоизмерительные системы. – М.: Техника, 1966. – 321 с.

288. В. П. Клочков, Л. Ф. Козлов, И. В. Потыкевич, М. С. Соскин. Лазерная анемометрия, дистанционная спектроскопия и интерферометрия. // Справочник. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 180.

289. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В., Заремба В. Г., Гоцульский В. Я., Сидоров В. И. Лазерный допплеровский анемометр с голограммным оптическим элементом. // Труды 2ой региональной научно-технической выставки «Перспектива XXI», Одесса. – 2000. – С. 31.

290. Гурин В. С. Сканирующая туннельная микроскопия и регистрация информации на нанометровом уровне. // Журн. научн. и прикл. фотографии. – 1993. – Т. 38. № 3. – С. 67-68.

291. Давыдов В. Н. Оптическая схема интерферометра для измерения перемещений двухкоординатного стола литографической установки. // Оптический журнал. – 1993, № 1. – С. 77-78.

292. Короткевич В. П., Ханов В. А. Современные лазерные интерферометры. – Новосибирск: Наука, 1985. – 184 с.

293. 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.

294. Марков Б. Г., Хижняк А. И., Шишков В. Ф. Угловая селективность объемных фазовых голограмм, записанных спекл-структурой. // УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 4. – С. 508-510.

295. Дарский А. М., Марков В. В. Объемные голограммы с опорной монодисперсной спекл-волной. // Квантовая электродинамика. – 1989. – Т. 16, № 3. – С. 1060-1067.

296. Soskin M. S., Vasnetsov M. V., Basistiy I. V. Optical wavefront dislocations. // SPIE Proceedings. – 1995. – Vol. 2647. – P. 57-62.

297. Bekshaev A. Ya. Mechanical properties of the light wave with phase singularity. // SPIE Proceedings, 1999. – Vol. 3904. – P. 131-139.

298. Арсеньян Т. И., Короленко П. В., Кулагина Е. А., Федотов Я. Я. Оценка структурной характеристики флуктуации показателя преломления по распределению дислокаций волнового фронта в интерференционной картине. // Радиотехника и электроника. – 1994. – Т. 39. – № 9. – С. 1247-1251.

299. Бутковская В. В., Воляр А. В., Фадеева Т. А. Вихревой оптический эффект Магнуса в многомодовых волокнах. // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, – № 16. – С. 76-81.

300. Angelsky O. V., Besaha R. N., Mokhun 1.1., Sopin M. O. About thin structure of speckle field. // SPIE Proceedings. – 1996. – Vol. 2778. – P. 357-358.

301. Гринь Л. Е., Короленко П. В., Федотов И. Н. О генерации лазерных пучков с винтовой структурой волнового фронта. // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 73. – № 5. – С. 1007-1010.

302. Alexeyev A. N., Borodavka O. S., Shvedov V. G., Zhilaitis V. Z. Birth and evolution of the optical dipoles on the dielectrical transparent wedge. // SPIE Proceedings, IV International Conference "OPTDIM99" – 1999. – Vol. 2487. – P. 56.

303. Soskin M. S. International Conference on Singular Optics. // SPIE Proceedings. – 1997. – Vol. 3487. – P. 156.

304. Angelsky O. V., Besaha R. N., Mokhun I.I. Appearance of wavefront dislocations under interference among beams with simple wavcfronts. // SPIE Proceedings. – 1997. – Vol. 3317. – P. 97-100.

305. Попов А.Ю., Манченко Л.И., Тюрин А.В., Шугайло Ю.Б. Регистрация и воспроизведение световых пучков с топологическими дефектами. // Фотоэлектроника. – 2000. – Вып. 9. – С.126-129.

306. Bekshaev A., Sviridova S., Popov A., Rimachevski A., Tyurin A. Optical vortex generation by volume holographic elements with embedded phase singularity: Effects of misalignments // Ukr. J. Phys. Opt. – 2013– Volume 14 – Issue 4 – P. 171-186.