

У роботі запропонована технологія створення тривимірних голограмних оптичних елементів з керованими характеристиками на основі гетерофазної мікросистеми «ядро CaF_2 — оболонка AgBr », лужногалоїдних кристалів та халькогенідних скловидних напівпровідників. Для вирішення деяких практичних завдань нами, на основі тривимірних пропускаючих дифракційних структур, запропоновані застосування голограмних оптичних елементів. Для студентів, аспірантів, наукових працівників.

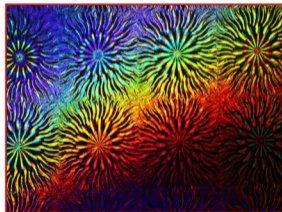


Тюрин Олександр — професор Одеського національного університету імені І.І.Мечникова, доктор фізико-математичних наук, директор Науково-дослідного інституту фізики ОНУ (2004-2012 р.р.)

2023

О. В. ТЮРИН
С. О. ЖУКОВ
О. Ю. АХМЕРОВСТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ
ТРИВИМІРНИХ ГОЛОГРАМНИХ
ОПТИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

СТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ТРИВИМІРНИХ ГОЛОГРАМНИХ ОПТИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ



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

**СТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ
ТРИВИМІРНИХ ГОЛОГРАМНИХ ОПТИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

ОДЕСА 2023

УДК 512.64 + 514.12

ББК 22.1

Рекомендовано до друку Вченою радою

Одеського національного університету

імені І. І. Мечникова

Протокол № 10 від 13.05.2022

Рецензенти:

О. Р. Гохман – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики Південноукраїнського державного педагогічного університету імені К.Д. Ушинського;

М. І. Полстаєв – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри технічної кібернетики та інформаційних технологій імені Р. В. Мерктя Одеського національного морського університету.

С. А. Нестеренко – доктор тех. наук, професор, перший проректор Національного університету «Одеська політехніка».

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

Створення, властивості і застосування тривимірних голограмних оптичних елементів

О. В. Тюрин, С. О. Жуков, О. Ю. Ахмеров – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2023. – 337 с.

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

УДК 512.64 + 514.12

ББК 22.1

Тюрин О. В., 2023

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2023

З М І С Т		стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ		8
Вступ		10
Глава 1.	Технологія виготовлення та властивості емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка»	14
	1.1. Отримання емульсій, що містять мікросистеми «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка»	14
	1.2. Виготовлення емульсії з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ »	24
	1.2.1. Синтез ядер CaF_2 в водно-желатиновому середовищі	24
	1.2.2. Методика нарощування $AgBr$ оболонки на ядра CaF_2	31
	1.3. Спектральна сенсibilізація емульсій, що містять мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ »	33
	1.3.1. Залежність спектральної сенсibilізації мікросистеми «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » від розміру ядра	38
	1.3.2. Залежність спектральної сенсibilізації мікросистем «ядро – галогенсрібна оболонка» від структури ядра	53
Глава 2.	Термо- і фотохімічні перетворення у монолітних ХСН складу $As-S$	67
	2.1. Механізми переносу носіїв заряду у ХСН системі $As-S$	69
	2.2. Фотоелектричні дослідження термостимульованих перетворень у ХСН складу $As-S$	88
	2.2.1. Механізм генерації нерівноважних носіїв у	89

	ХСН складу As_2S_3	
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	99
2.2.4.	Стрибкова фотопровідність у зразках складу $As-S$ з надлишком сірки	112
2.3.	Фотохімічні перетворення у As_2S_3	123
2.3.1.	Вплив оптичного випромінювання на стаціонарну «фотопровідність» і кінетику фотоструму у скловидному As_2S_3	124
2.3.2.	Особливості ефекту фотопросвітлення у скловидному As_2S_3	132
2.3.3.	Вивчення нестаціонарної фотопровідності у процесі фотохімічної реакції на склі As_2S_3	138
2.3.4.	Обговорення результатів та запропонована модель фотохімічних перетворень у скловидному трисульфіді миш'яку	143
Глава 3	Застосування фотохімічних перетворень у мікросистемі «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$», ХСН та ЛГК для голографічного запису тривимірних пропускаючих дифракційних решіток	155
3.1.	Формування тривимірних пропускаючих дифракційних решіток на основі мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ »	155
3.2.	Голографічний запис тривимірних пропускаючих дифракційних решіток у монолітних ХСН та ЛГК при підвищених температурах.	165

3.2.1.	Система просторової стабілізації інтерференційної картини	166
3.2.2.	Методи означення параметрів тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки	169
3.2.2.1	Метод роздільного означення середнього поглинання, амплітудної та фазової модуляцій та їх фазового зсуву при запису тривимірної пропускаючої дифракційної решітки	171
3.2.2.2	Метод означення спектрального перетворення середнього поглинання, амплітудної та фазової модуляції тривимірної пропускаючої дифракційної решітки	181
3.2.2.3	Методи означення ефективної товщини та спектральної селективності тривимірної пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки	184
3.2.3.	Голографічний запис у монолітних ХСН складу $As-S$	187
3.2.4.	Голографічний запис у адитивно забарвлених ЛГК	208
3.3.	Ефект розсіяння у тривимірних дифракційних решітках	227
Глава 4.	Оптоелектронні пристрої на основі тривимірних голограмних оптичних елементів	239
4.1.	Пристрої для амплітудної модуляції та фазово-амплітудного перетворення світлової хвилі	240
4.2.	Оптоелектронні пристрої для вимірювання лінійних переміщень у нанометровому	248

	діапазоні	
4.2.1.	Контактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні	249
4.2.2.	Безконтактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні	255
4.3.	Багатоканальний спектро радіометр та світлоподільвач з керованим співвідношенням розділених пучків у інтервалі $0 \div 1$	265
4.4.	Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень та візування	267
4.4.1.	Оптоелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень по одній координаті	267
4.4.2.	Оптоелектронні пристрої для візування по двох координатах	282
4.5.	Реєстрація та відображення світлових пучків з топологічними дефектами	289
	Висновок	297
	Література	300

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Галогенід срібла	<i>AgHal</i>
Зона провідності	ЗП
Валентна зона	ВЗ
Заборонена зона	ЗЗ
Негативний логарифм концентрації іонів срібла	<i>pAg</i>
Негативний логарифм концентрації іонів водню	<i>pH</i>
Негативний логарифм концентрації іонів фтору	<i>pF</i>
Барвник	Бр
Фотозбуджений барвник	Бр*
Катіон-радикал барвника	Бр ⁺
Аніон-радикал барвника	Бр ⁻
Агрегати барвника	<i>H</i>
Агрегований барвник	<i>J</i>
Молекулярний барвник	<i>M</i>
Електронний парамагнітний резонанс	ЕПР
Полярнографічний потенціал напівхвилі окислення	$E_{1/2}^{\text{red}}$
Полярнографічний потенціал напівхвилі відновлення	$E_{1/2}^{\text{ox}}$
Концентрація речовини у молях/моль <i>AgHal</i>	м/м <i>AgHal</i>
Власна фотографічна чутливість <i>AgHal</i>	<i>S_B</i>
Спектральна фотографічна чутливість	<i>S_λ</i>
Оптична густина потемнення	<i>D</i>
Оптична густина вуалі	<i>D₀</i>
Гомофазна мікросистема «ядро-оболонка»	ГОМС ЯО
Гетерофазні мікросистеми «ядро-оболонка»	ГЕМС ЯО
Голограмний оптичний елемент	ГОЕ
Лазерні доплерівські анемометри	ЛДА
Гвинтова дислокація	ГД
Добуток розчинності	ДР

Дифракційна ефективність	ДЕ
Делокалізовані стани	ДС
Люкс-амперна характеристика	ЛАХ
Гелій-неоновий лазер	He-Ne
Ксенонова лампа	<i>Xe</i>
Електроно-вольт	<i>eV</i>
Інфрачервоне випромінювання	ІЧ
Мікрометр	<i>мкм</i>
Нанометр	<i>нм</i>
Двовимірні структура	2D
Тривимірні структура	3D
Лужногалоїдні кристали	ЛГК
Халькогенідні склоподібні напівпровідники	ХСН
Дірка	e^+
Електрон	e^-
Рівень Фермі	Φ
Тривимірні пропускаюча дифракційні структура	3D ПДС
Тривимірні голографічні дифракційні решітки	3D ГДР
Тривимірні голографічна пропускаюча дифракційні решітка	3D ГПДР
Особливо чисті	ОСЧ
Оптико-електронні перетворювачі	ОЕП
Оптико-електронна кутовимірювальна система	ОЕКС
Довготривалі релаксації провідності	ДРП
Електронно рахункова машина	ЕРМ
Нормальний розчин	<i>N</i>

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 (2D) періодичних дифракційних структурах, виготовлення яких було можливо методами (хімічним, фотографічним, механічним і т.ін.) [5]. Дифракція ж у тривимірних періодичних структурах (3D) для проходячого випромінювання набула поширення лише для рентгенівських променів, для яких в якості 3D періодичної структури можна було використовувати кристалічну решітку різних речовин [6]. Використання дифракції електромагнітного випромінювання видимого діапазону спектра на голографічних 3D (голограми) в практичних цілях дозволяє створювати оптичні елементи і на їх основі – оптоелектронні пристрої принципово нового класу, що мають найширший спектр застосувань [7–13].

Основні принципи отримання 3D дифракційних структур як для проходячого, так і відбитого електромагнітного випромінювання видимого діапазону спектра методами голографічної оптики (пропускаючі і відбиваючі голограми) вперше були сформульовані Денисюком Ю.Н. в 1962 р. [14]. Основу такої

технології становило 3D світлочутливе середовище, що забезпечує реєстрацію (запис) інтерференційної картини в усьому його об'ємі. Для того, щоб 3D 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 у результаті зміни показника заломлення шару (фазова голограма). У разі чисто фазової голограми втрати інтенсивності світла при дифракції будуть мінімальними, а дифракційна ефективність (ДЕ) голограми може досягати 100% [16].

У розробці світлочутливих середовищ для створення 3D голограм намітилися два підходи, які при зчитуванні забезпечують не тільки дифракцію у проходячому світлі, а також і збереження при кімнатній температурі дифракції у відсутності записуючого світла. Перший підхід являє собою принципово двостадійний процес [17–20]. На першій стадії – експонування при кімнатній температурі – коли реєструюче середовище грає пасивну роль, лише запам'ятовує розподіл інтенсивностей проходячих крізь 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 двостадійний процес, який реалізується при кімнатній температурі, надає таку важливу перевагу, як висока (гранична) чутливість до запису голограм. Однак розділювальна

здатність таких голограм з високою ДЕ не перевищувала 1000 лін/мм [22].

Другий підхід полягає в 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 потребують будь-якої проміжної обробки 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 дифракцію в світлі, як на модуляції коефіцієнта поглинання, так і показника заломлення. При охолодженні їх до кімнатної температури вони є стійкими до зчитування з високою ДЕ і кутовою селективністю [8, 31]. Для таких голограм стадії формування (при підвищених температурах) і фіксації (шляхом охолодження до кімнатної температури) безпосередньо пов'язані і відбуваються одночасно, а сам процес запису-фіксації можна розглядати як одностадійний. Основним недоліком таких середовищ є необхідність застосування підвищених температур, та низька світлочутливість у порівняно вузькому спектральному діапазоні (400÷650 нм) оптичного випромінювання, під дією якого формується 3D дифракційна структура.

Що стосується першого підходу, то у пропонованій роботі для реєстрації 3D пропускаючих голограм при кімнатній температурі нами створена емульсія, яка містить гетерофазну мікросистему

«ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ », що забезпечує запис голограм з високою роздільною здатністю (2000–3000 ліній/мм) і ДЕ; високу (граничну) чутливість і широкий спектральний діапазон (400÷1000 нм) оптичного випромінювання, під дією якого формується 3D голограма.

У другому підході нами розглянуті не тільки фотохімічні перетворення у монолітних ХСН складу $As-S$, що відповідають за голографічний запис. При застосуванні фотохромних систем на основі забарвлених лужно-галоїдні кристали (ЛГК) та халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) для реєстрації 3D пропускаючих голограм при підвищених температурах. Нами запропонована просторова стабілізація записучої інтерференційної картини, за допомогою якої досягнуті оптимальні характеристики зареєстрованих 3D голограм у даних середовищах.

У роботі також розглянуті, запропоновані нами застосування оптичних елементів на основі 3D 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 для реєстрації 3D пропускаючих голограм, які більш повно відповідають сучасним вимогам, відкриваються при створенні композиційних систем, що поєднують в собі властивості як галогенсрібних, так і несрібних матеріалів. Гетерофазні мікросистеми типу «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» і отримання таких систем відноситься до завдань нанотехнологій, актуальність яких підтверджується 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 частинках – ядрах, а не окремою фазою;

2) емульсії, що містять гетерофазні мікросистеми, за своїми

основними фотографічними характеристиками не повинні поступатися звичайним галогенсрібним системам такого ж розмірного класу.

Що стосується першої умови, то вона може виконуватися в разі будь-яких 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 ядер. Тоді можна підібрати режим осадження галогеніду срібла, при якому найімовірнішим буде утворення оболонки, ніж окремої галогенсрібної фази.

Вибір такого режиму здійснюється шляхом підбирання швидкості подачі реагентів і технологічних параметрів, які впливають на розчинність галогенідів срібла. Як відомо [34, 35], для зародження нової фази необхідно подолання деякого енергетичного бар'єру, пов'язаного з появою поверхні розмежування. Тому, для ініціювання фазового переходу, недостатньо досягнення рівноважного стану, а потрібна поява певного «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 першої фази, яка була попередньо утворена, без осадження нової.

Енергетичний бар'єр зародкоутворення твердої фази і необхідне пересичення, яке пов'язано з ним, в разі присутності в розчині сторонніх часток – зародків кристалізації, знижується [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 характеристики високої світлочутливості у композиційних мікросистем сторонні ядра повинні мати цілу низку властивостей, які істотно обмежують число неорганічних сполук, які можливо використовувати у якості ядер. Розглянемо деякі з цих властивостей.

У разі композиційних матеріалів описуваного типу необхідно забезпечити, щоб галогенід срібла, який епітаксійно осаджується 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.

Епітаксіальне нарощування галогенсрібних оболонок на чужорідні частинки може здійснюватися тільки при достатньо повільній подачі в суспензію іонів срібла і галогену. У такому випадку протягом усього процесу нарощування оболонки ці іони взаємодіють з катіонами (K^{m+}) і аніонами (A^{n-}), що знаходяться у 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 впливає з Рис. 1.1, процеси, що описуються реакціями 2 і 3, збільшують дисоціацію сторонніх ядер згідно реакції (1). Крім того,

продукти реакцій (2) і (3) можуть входити до складу оболонок, та осідати разом 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.

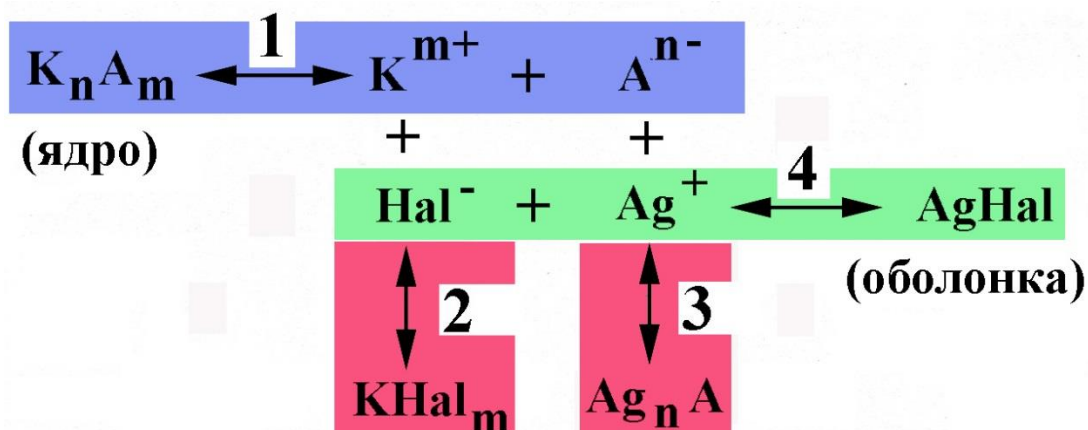


Рис. 1.1. Схема хімічних реакцій при нарощуванні галогенсрібної оболонки AgHal на несрібне ядро ($\text{K}_n \text{A}_m$).

Неминучі побічні реакції (2) і (3) (Рис.1.1) будуть не настільки ефективні, якщо добуток розчинності (ДР) сполуки, з якої складаються сторонні ядра ($\text{K}_n \text{A}_m$), задовольняє співвідношенням:

$$\text{ДР} (\text{K}_n \text{A}_m) < \text{ДР} (\text{Ag}_n \text{A}) \quad (1.1)$$

$$\text{ДР} (\text{K}_n \text{A}_m) < \text{ДР} (\text{KHal}_m) \quad (1.2)$$

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 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 «незабруднених» галогенсрібних оболонок на несрібні ядра задовольняють лише фториди і, в першу чергу, фторид кальцію (флюорит).

Крім цього, для успішного синтезу емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка», необхідно також брати до уваги кристалічні структури речовин ядра і оболонки, розмір іонів в них, та стан поверхні ядра. Все це також 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 підгратки кальцію подумки розділити площинами, що проходять через середини протилежних граней, на вісім рівних частин. У центрі кожного з цих восьми кубів потрібно розмістити іон фтору [37]. Таким чином, виходить

елементарна гратка фториду кальцію, що включає до себе вісім іонів фтору і чотири іони кальцію (Рис. 1.2, а).

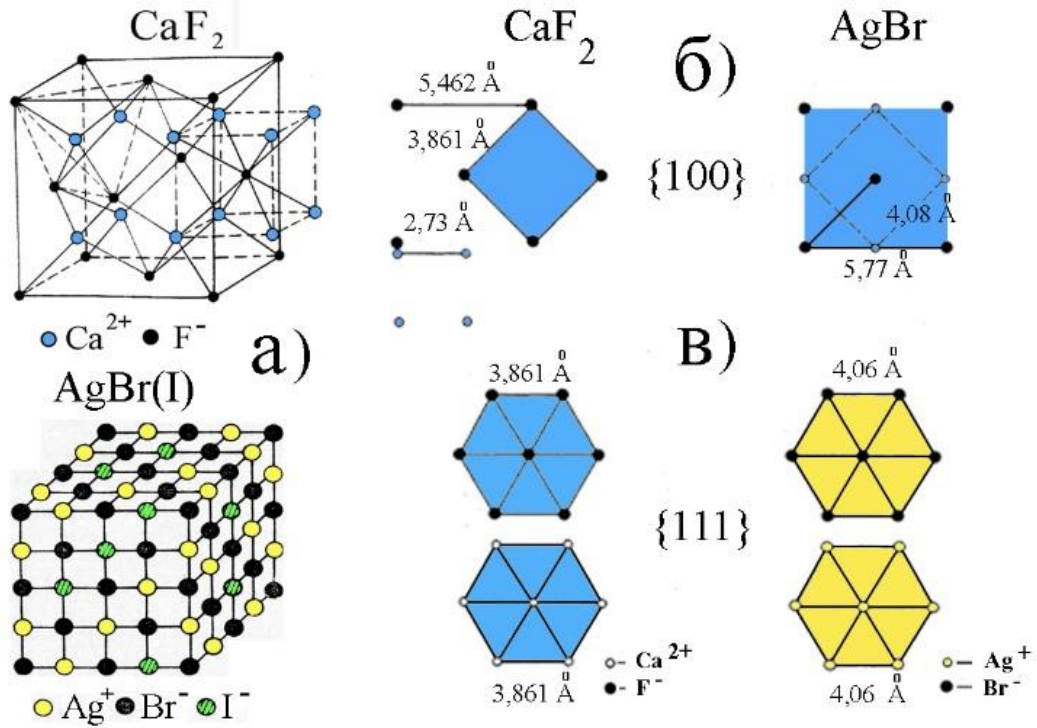


Рис. 1.2. а). Елементарна комірка CaF_2 і статистична картина твердого розчину AgI в AgBr ;

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 необхіден збіг типів і констант ґраток, а також розмірів іонів і типів хімічного зв'язку [37], то відмінність кристалічних решіток флюориту і галогенідів срібла ускладнює співкристалізацію. Тому для накристалізації оболонки бромиду срібла на частці фториду кальцію важливе значення в полегшенні цього процесу має 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 відрізняються. У випадках поверхонь $\{111\}$ (Рис.1.2, в) розташування іонів ідентичне, а межіонні відстані відрізняються лише на $\sim 6\%$. Отже, для нарощування галогенсрібної оболонки слід врахувати, що для мікрочисталів флюориту, в огранюванні яких присутні площини $\{111\}$, слід підтримувати умови кристалізації, які відповідають формуванню октаедричної огранки мікрочисталів $AgHal$.

Ще одним важливим параметром, який треба врахувати при переході від несрібного ядра до галогенсрібної оболонки, є розміри іонів. У Таблиці 1 наведені величини 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 кальцію 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 міжвузловим іонам срібла важко переміщуватись по гратці 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 особливості 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 перевищувати лінійні розміри мікрокристалів $AgHal$ і тим самим погіршувати роздільну здатність емульсії. Ці нитки в процесі проявлювання можуть закручуватися в клубки на місці проявленого мікрокристалу $AgHal$, утворюючи квазісуцільну срібну частку, яка і створює оптичну густину почорніння проявленої емульсії (Рис. 1.3, б).

Для емульсій з мікросистемами «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» таких утворень не спостерігається (Рис. 1.3, а).

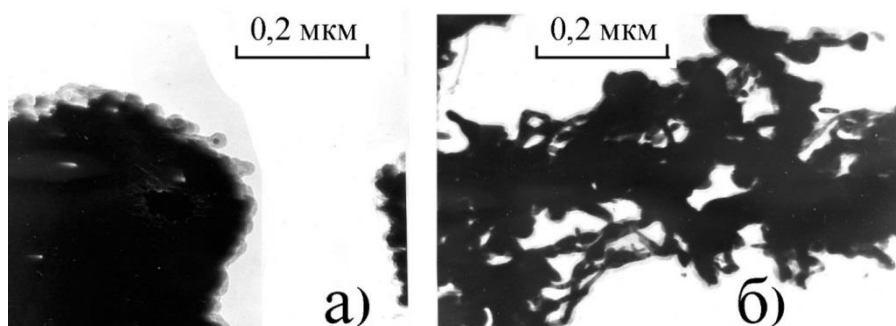


Рис. 1.3. Мікрофотографії проявлених мікрокристалів:

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

б) гомофазні мікрокристали $AgBr$.

Іншою дуже важливою проблемою, яка пов'язана з проявленням емульсій з мікрокристалами *AgHal*, є утворення ореолу на фотопластинках в області високих експозицій. Як добре відомо [41], для емульсії, яка нанесена на прозору підкладку, поява ореолу зумовлена відбиттям світла від поверхонь емульсійних мікрокристалів і від межі емульсійного шару та підкладки. При цьому для зменшення відбиття світла від підкладки, наносять протиореольний шар, який поглинає світло, що пройшло крізь емульсійний шар. 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 та 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 густину емульсії. Саме з цієї причини фотографічні шари на основі мікросистем «несрібне ядро – галогенсрібна оболонка» при малому вмісті срібла дають досить високі 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 $AgBr$, які були отримані при таких же умовах синтезу, як і нарощувані на CaF_2 оболонки $AgBr$. Обидві емульсії наносилися на підкладки і містили однакову кількість срібла на одиницю поверхні і піддавалися однаковому експонуванню. Виявилось, що при проявленні емульсії з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » була досягнута оптична густина 2,9, а з мікрокристалам $AgBr$ тільки 0,5. Мікрофотографії цих зразків представлені на Рис.1.3,*a,b*, відповідно.

Відсутність «вусів» при проявленні емульсій з мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » зменшує ймовірність інфекційного проявлення, яке 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 мікрочастинки 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 емульсії, 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 кальцію, 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 EB-74 і електродних систем, що складаються з іонселективного електроду (3) і хлорсрібного електроду порівняння (4) з сольовим мостиком 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 беззупинного струменя (а не у вигляді крапель), то стає зрозумілим, що підбір двох капілярів з однаковою швидкістю подачі розчинів при тиску $2 \div 3$ атм в посудинах (9) і (10) (Рис. 1.4) над поверхнею розчинів являє собою досить трудомістку задачу.

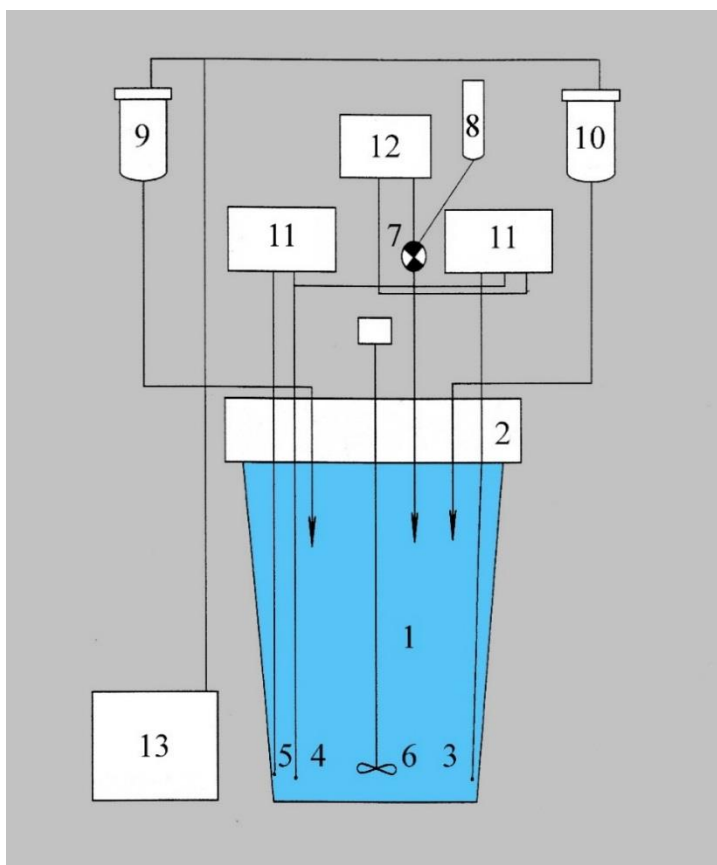


Рис. 1.4. Принципова схема експериментальної установки для синтезу несрібних ядер: 1 – термостатований реактор; 2 – кришка; 3 – селективний електрод; 4 – електрод порівняння; 5 – pH -електрод; 6 – мішалка з приводом; 7 – електромагнітний клапан блоку автоматичного титрування; 8, (9), (10) – посудини для розчинів; 11 – іоновимірjuвач EB-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 вмикався блок автоматичного титрування (БАТ-15) і електромагнітний клапан (7) (Рис. 1.4) надавав доступ до реактору третього розчину, який вводив покази електродної системи в необхідний інтервал. Якщо врахувати, що клапан відкривався на фіксований час і концентрація титруючого розчину постійна, то корекція активності іонів при одноразовому вмиканні клапана в різні моменти синтезу являє собою змінну величину (внаслідок зміни об'єму одержуваного продукту). Всі ці чиники є потенційним джерелом невідтворюваності результатів експериментів.

Для виключення джерел таких помилок з виготовлених капілярів підбиралися пари з приблизно однаковою продуктивністю, і експериментально визначалося відношення швидкостей подачі розчинів $k = v_1/v_2$. 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 v_1tC_1 і v_2tC_2 (тут C_1 і C_2 – молярні концентрації розчинів, що подаються). Допустимо, наприклад, що синтез проходить в надлишку іона, який відповідає 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:

$$(n_2v_2C_2 - n_1v_1C_1)t = C_0n_2(v_2 + v_1)t.$$

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

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

Використовуючи зазначену методику, виявилось можливим проводити синтези, коли блок автоматичного титрування, працюючи розведеними розчинами, або взагалі не вмикався, або вмикався дуже рідко. З нашої точки зору, ця методика залишається єдиною можливою для отримання однорідних суспензій CaF_2 в випадках, коли відсутні іоноселективні електроди, які 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, концентрації, швидкості подачі робочих розчинів).

В даному випадку найбільш істотним параметром, який впливає на середній розмір і габітус мікрокристалів флюориту, є pF . На Рис. 1.5 наведено 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 мікрочисталів, 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.

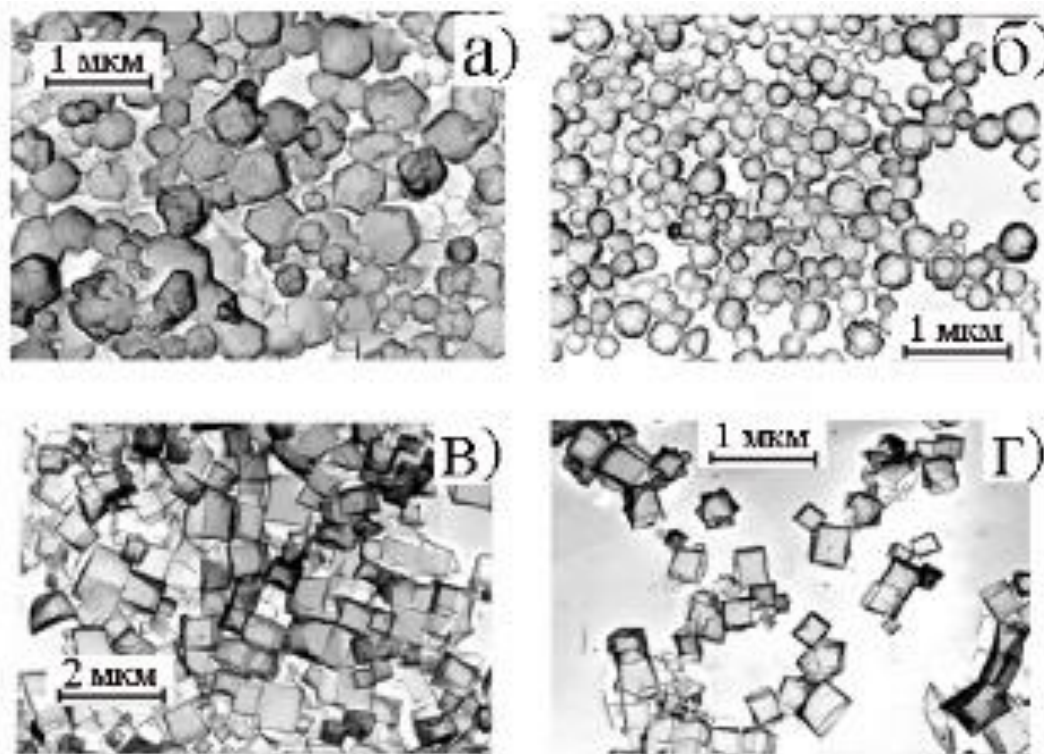


Рис. 1.5. Мікрофотографії водних суспензій CaF_2 , отриманих при різних pF : а) 1,0; б) 1,65; в) 2,0; г) 3,0.

В області значень pF від 1,7 до 4,0 у мікрочисталів 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 мікрочисталів CaF_2 , отриманих у водному середовищі, від pF приведена на Рис. 1.6, а.

Спостережуваний максимум середніх розмірів мікрокристалів фториду кальцію 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, у такому разі, позбавлена електричного заряду, який зазвичай перешкоджає злипанню.

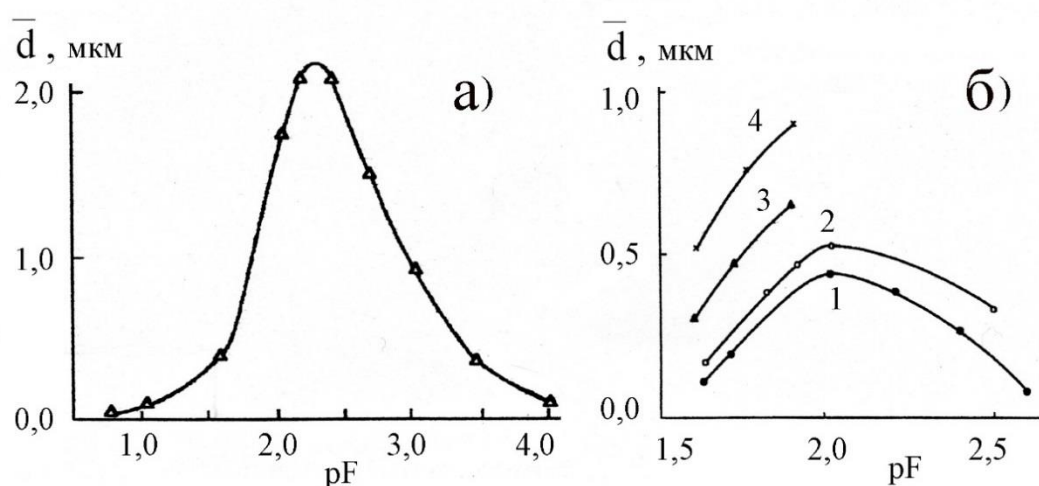


Рис. 1.6. Залежність середнього розміру мікрокристалів CaF_2 від pF :

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

б) синтезування мікрокристалів CaF_2 відбувалось у 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 на середні розміри флюориту у водному розчині реактора, де протікає синтез мікрокристалів, наведені на Рис. 1.6, б.

Таким чином, наведені дані показують, що можуть бути отримані суспензії мікрокристалів фториду кальцію 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 кальцію, синтезовані нами при температурі $50^\circ C$ в водно-желатиновому середовищі (20 мл 20% желатину) в області pF $1,5 \div 2,0$, які подаються зі швидкостями 20 мл 0,8N розчину NaF і розчину $Ca(NO_3)_2$, виготовлені відповідно до формули (1.3).

Мікрофотографії таких мікрокристалів показані на Рис. 1.7.

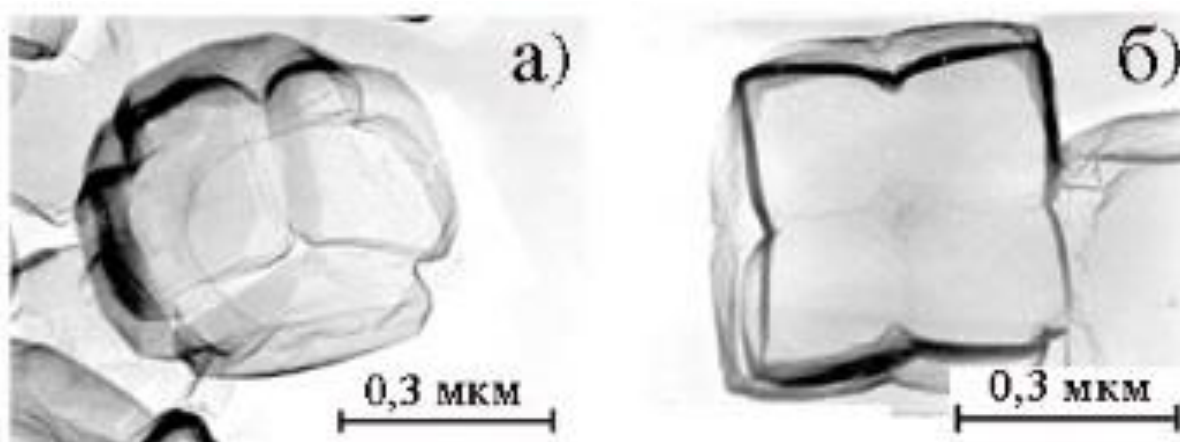


Рис. 1.7. Мікрофотографії мікрокристалів CaF_2 , осаджених при різних pF : а) 1,65; б) 1,75. Репліки з частинками твердої фази суспензії оброблені розчином Al_2O_3 .

На поверхні цих мікрокристалів присутня відносно невелика кількість локальних ділянок, які характеризуються підвищеною реакційною здатністю. Ця обставина може бути використана при сенсibiliзації 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 вже згадувалося, найбільш важливими параметрами синтезу мікрокристалів $AgBr$ за двострумєневою 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 зазначених параметрів, при яких пересичення і розчинність галогенідів срібла давали б можливість утворювати зародки $AgBr$ на поверхні несрібних ядер, але були б недостатніми 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 $50^\circ C$ в емульсійний реактор 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 желатини в кінці еВому 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 оболонкою $AgBr$, яка отримана при різних варіантах кристалізації $AgBr$ на поверхні мікрокристалів CaF_2 .

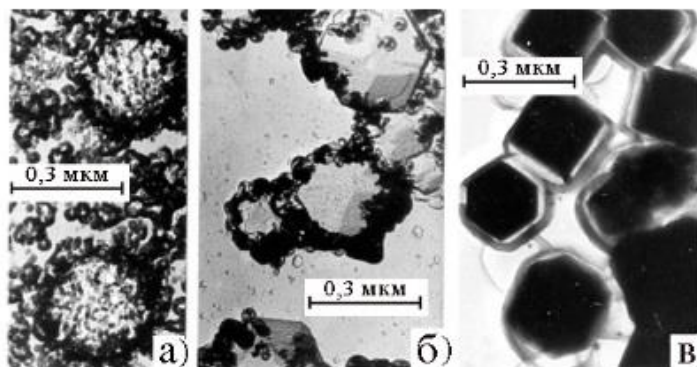


Рис. 1.8. Мікрофотографії, що ілюструють результати різних варіантів кристалізації $AgBr$ на поверхні мікрокристалів CaF_2 в умовах різного pBr : а) низького (від 1,3 до 2,0); б) середнього (від 2,0 до 4,0); в) високого (від 4,0 до 7,0).

Зауважимо, що розчинності $AgBr$ ($DP = [Ag^+] \cdot [Br^-] = 5,3 \cdot 10^{-13}$).

Репліки з частинками твердої фази оброблені розчинами:

а) H_2SO_4 ; б) H_2SO_4 ; в) $Na_2S_2O_3$.

Із 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 сенсibiлізація 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 зумовлена взаємодією різних збуджених і незбуджених 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 «самодесенсибілізації», 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».

Предмет, що ми розглядаємо в цьому розділі, стосується технології, яка дозволяє адсорбувати барвник як на поверхні несрібного ядра і зарощувати його галогенсрібною оболонкою, так і на зовнішній поверхні оболонки.

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. Використані барвники

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

	карбоцианінбетаїна			
BrIII	1,1'-діетил-хіно-2,2'- цианінйодід	катіонний	-1,1	+1,1
BrIV	3,3'-діетил-9,11 (β, β'- діметилтриметилен) - тіатетракарбоцианінйодід	катіонний	-	-

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

Для експериментальних досліджень були виготовлені типи емульсій (умовно *A*, *B*, *B*, *Г*), які представлені в таблиці 3.

Готові зразки світлочутливих емульсій політі на скляні пластинки 9x12 сантиметрів.

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

Таблиця 3. Типи досліджуваних емульсій

Емульсія	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка	Барвник на оболонці
<i>A</i>	CaF_2	BrI	-	-
	CaF_2	BrIII	-	-
<i>B</i>	CaF_2	-	<i>AgBr</i>	BrI
	CaF_2	-	<i>AgBr</i>	BrII
	CaF_2	-	<i>AgBr</i>	BrIII
<i>B</i>	CaF_2	BrI	<i>AgBr</i> *	-

		БрII	$AgBr^*$	–
		БрIII	$AgBr^{**}$	–
Γ	CaF_2	БрI БрIII	$AgBr^*$ $AgBr^{**}$	БрIV

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

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

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 діє тільки на ті гетерофазні мікросистеми, в яких центри прихованого зображення знаходяться на зовнішній поверхні $AgBr$ оболонки. Глибинний проявник діє на 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 $T=77\text{K}$ на установці і за методикою, яка описана 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 Π -подібними імпульсами тривалістю $\sim 10^{-4}$ с, між якими слідує «темновий» інтервал тривалістю $\sim 10^{-3}$ с протягом якого відбувається реєстрація люмінесценції протягом $\sim 10^{-4}$ с. Після цього цикл повторюється з частотою 800 Гц.

1.3.1. Залежність спектральної сенсibiliзації 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 $\bar{d} \approx 0,35$ мкм і $\bar{d} \approx 0,05$ мкм.

На Рис. 1.9, а представлені спектри відбиття емульсій типу А, що містять BrI. Середній розмір ядра CaF_2 становив $\bar{d} \approx 0,35$ мкм. Видно, що в спектрах відбиття присутні смуги, зумовлені відбиттям

молекул і J агрегатів БрІ (максимуми смуг вказані на Рис. 1.9, *a* стрілками).

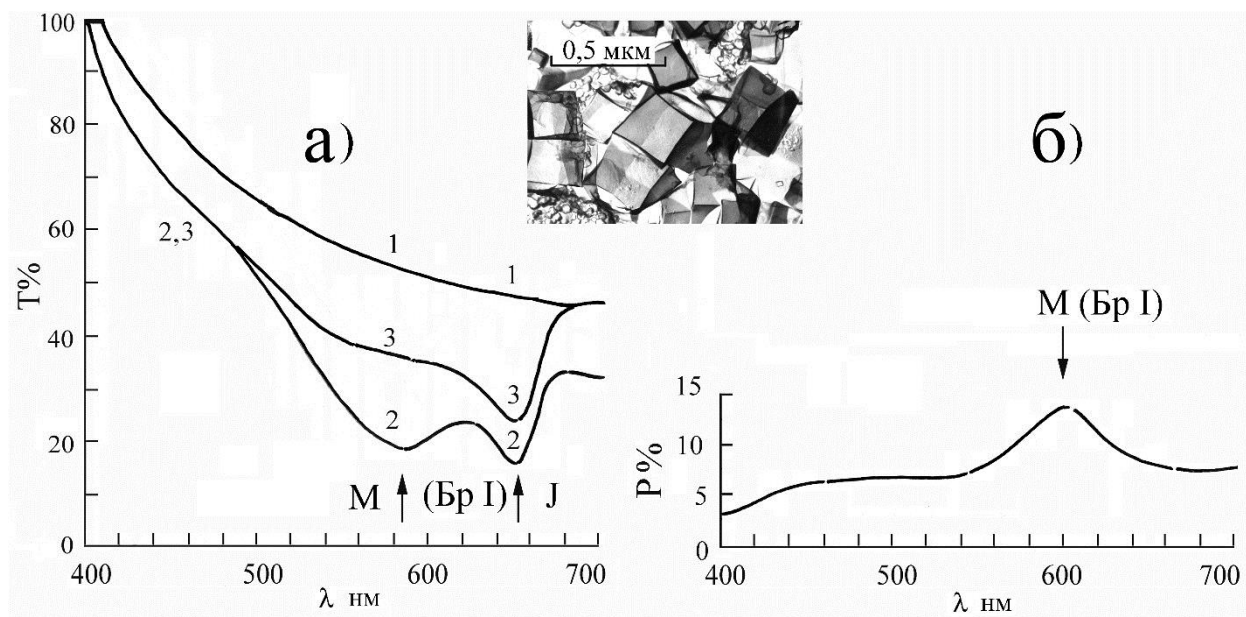


Рис. 1.9. *a*) Спектри відбиття емульсії типу *A*, що не містять БрІ (1); емульсії типу *A* що містить БрІ (2, 3) до (2) і після (3) обробки її спиртом.

б) Спектр пропускання спирту після обробки емульсії типу *A*, та містить БрІ.

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

Після промивання спиртом такої емульсії, спирт набуває забарвлення і, як показують дослідження спектрів пропускання, це забарвлення зумовлено молекулами БрІ (максимум смуги пропускання, відповідає молекулам БрІ на Рис. 1.9, *б* вказана стрілкою). При цьому у спектрі відбиття емульсії після обробки її спиртом (Рис. 1.9, *a*, крива 3) смуга, яка відповідає молекулам БрІ, зникає.

На Рис. 1.10,*a* представлені спектри відбиття емульсій типу *A*, як з БрІ так і без нього. Середній розмір ядра CaF_2 становить $\bar{d} \approx 0,05$ мкм.

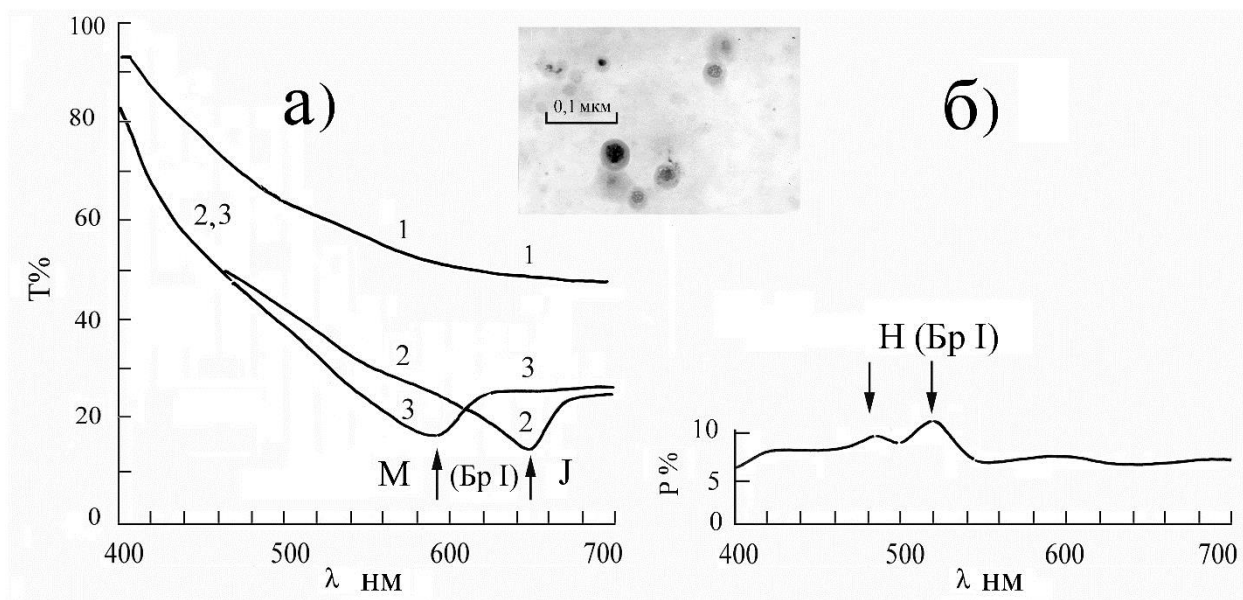


Рис. 1.10. *a*) Спектри відбиття емульсії типу *A*, що не містить БрІ (1); емульсії типу *A*, що містить БрІ (2, 3) до (2) и після (3) обробки її спиртом.

б) Спектр пропускання спирту після обробки емульсії типу *A*, та містить БрІ.

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

Як впливає з Рис. 1.10,*a*, крива 2, в спектрах відбиття присутні смуги які відповідають як молекулам, так і *J* агрегатам БрІ (максимуми смуг вказані на Рис. 1.10,*a* стрілками). Однак, після промивання емульсії спиртом, в спектрі відбиття присутня тільки смуга, яка відповідає молекулам БрІ, смуга ж, характерна для *J* агрегатів БрІ, відсутня (Рис. 1.10,*a*, крива 3).

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

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

На Рис. 1.11 представлені результати спектросенситометричних випробувань емульсій типу B , B і Γ . Середній розмір ядра CaF_2 в мікросистемі становив $\bar{d} \approx 0,35$ мкм. Як походить з даних, представлених на Рис. 1.11,а, оптична густина D експонованої емульсії типу B з БрІ після обробки її поверхні e Вим проявником (Рис. 1.11,а, крива 1) зростає в порівнянні з оптичною густиною неекспонованої емульсії D_0 (Рис. 1.11,а, крива 3), та характеризується максимумами в області власного поглинання оболонки $AgBr$ ($\lambda_{\max} \approx 450$ нм), молекулярного БрІ ($\lambda_{\max} \approx 630$ нм) і J агрегованого БрІ ($\lambda_{\max} \approx 690$ нм) (на Рис. 1.11,а вони вказані стрілками).

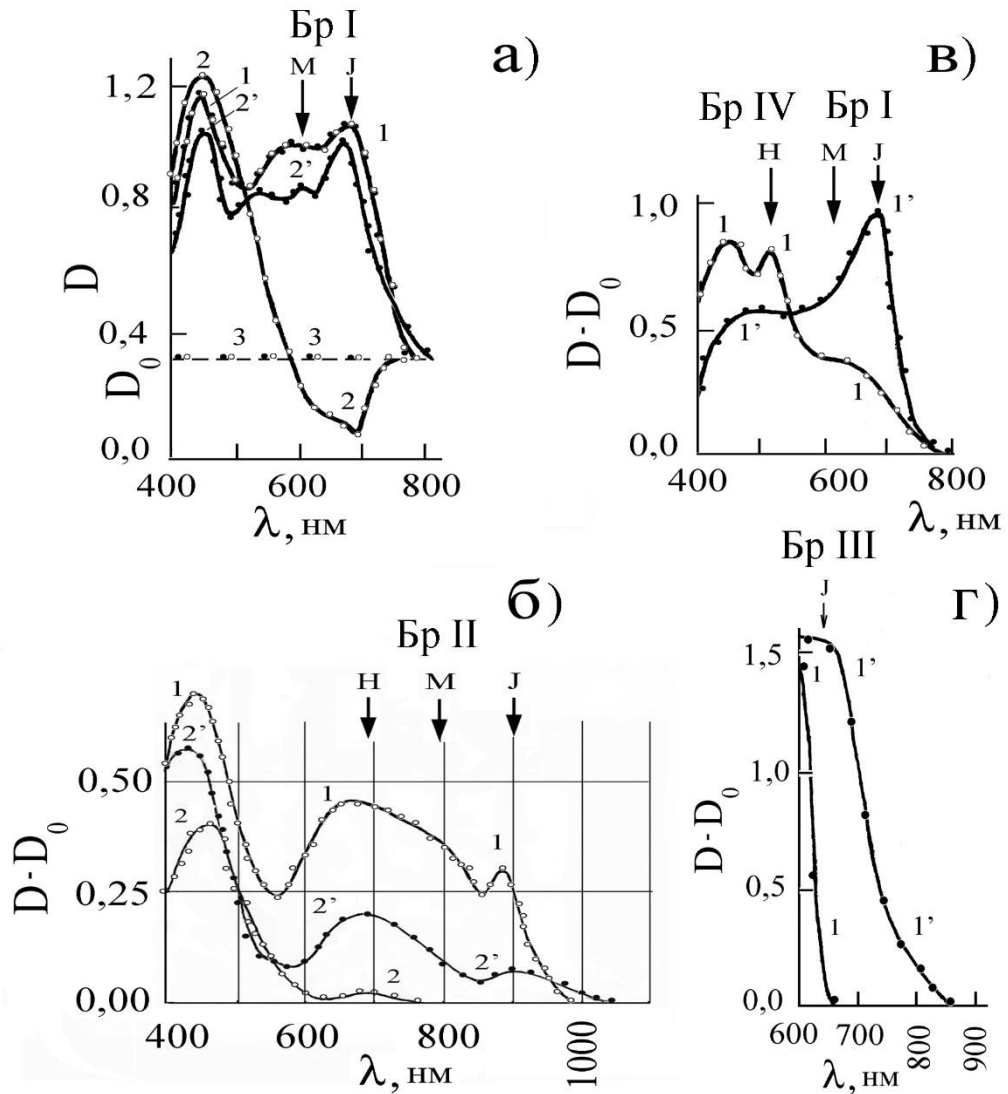


Рис. 1.11. а) Залежність оптичної густини D експонованих шарів емульсій типу B (1) і B (2, 2'), що містять BrI , від довжини хвилі експонуючого світла після прояву в поверхневому (1, 2) і глибокому (2') проявниках. Штриховою лінією (3) позначена оптична густина вуалі D_0 неекспонованих емульсій типу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

б) Залежність оптичної густини ($D - D_0$) експонованих шарів емульсій типу B (1) і типу B (2, 2'), що містять BrI , від довжини хвилі експонуючого світла після проявлення в поверхневому (1, 2) і глибокому (2') проявниках.

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

г) Залежність оптичної густини ($D - D_0$) експонованих шарів емульсій типу Γ , що містять BrI на внутрішній, а $BrIV$ 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 BrI 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 $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 450$ нм). В областях же поглинання молекулярного BrI ($\lambda_{max} \approx 630$ нм) і J агрегата BrI ($\lambda_{max} \approx 690$ 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 BrI оптична густина в залежності від довжини хвилі експонуючого світла має максимум в області поглинання оболонки $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 450$ нм), і невеликий максимум в області поглинання H агрегатів BrI ($\lambda_{max} \approx 700$ нм) (Рис. 1.11,б, крива 2).

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

агрегатів BrII ($\lambda_{\max} \approx 800, 700$ і 900 нм, відповідно) аж до 1100 нм (Рис. 1.11,б, крива 2').

Слід зазначити також, що для емульсії типу *B*, коли Br 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 *B*, коли барвник знаходиться на зовнішній поверхні оболонки *AgBr* (наприклад, в разі BrII аж до 1100 нм, Рис. 1.11,б (порівняй криві 1 і 2'), в разі BrI аж до 810 нм, Рис. 1.11,а (порівняй криві 1 і 2')). Іншими словами, поріг спектральної чутливості емульсії типу *B*, в порівнянні з емульсією типу *B*, зміщується в довгохвильову область.

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

Що ж стосується емульсії типу *G*, то згідно Рис. 1.11,г позитивна різниця ($D - D_0$) має місце після експонування її світлом як з області поглинання BrI, так і BrIV, 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 барвника і його ролі в процесі спектральної сенсibiliзації. Зіставлення отриманих нами результатів однозначно доводить можливість зарощування

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

Якщо розміри ядра досить великі ($\bar{d} \approx 0,35 \text{ мкм}$) в порівнянні з розмірами J агрегатів барвника, які адсорбовані на поверхні ядра CaF_2 , зарощуються оболонкою $AgBr$.

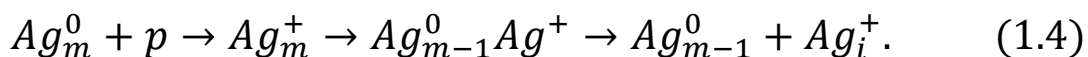
Дійсно, як виходить з Рис. 1.11,а, центри прихованого зображення при засвічуванні емульсії типу B світлом з області поглинання J агрегата барвника виявляються тільки при проявленні емульсії глибинним проявником і відсутні при проявленні поверхневим проявником. Для емульсії типу B , коли J агрегати барвника,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

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

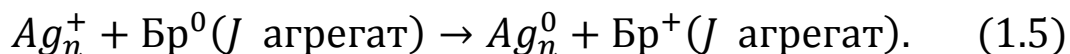
по-друге, границя спектральної чутливості емульсії зміщується в довгохвильову область у порівнянні з тим, коли J агрегати барвника адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ (Рис. 1.11,*a* і Рис. 1.11,*б* (порівняй криві 1 і 2')). Це може відбуватися за рахунок відокремлення нарощуваною $AgBr$ оболонкою молекулярного і J агрегованого барвника. На внутрішній поверхні оболонки $AgBr$ залишається барвник в J агрегованому стані, а молекулярний барвник витісняється на зовнішню поверхню оболонки $AgBr$. Просторове розділення різних форм барвника усуває їх взаємодію при фотозбудженні, яке, по всій видимості, призводило до рекомбінаційної люмінесценції молекулярного барвника (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 барвника, 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 B (Рис. 1.11, *a*, крива 2). Спостережуване «просвітлення» свідчить про те, що кількість

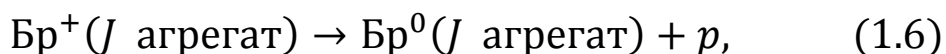
нейтральних кластерів срібла Ag_m^0 на зовнішній поверхні оболонки $AgBr$ зменшується в результаті реакції



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



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



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

Додатковим свідченням механізму «самодесенсібілізації», який розглядається нами, є низькотемпературні ($T=77K$) люмінесцентні дослідження. Якщо розміри ядра досить великі ($\bar{d} \approx 0,35 \text{ мкм}$) 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 ($\lambda_{\max} \approx 520 \div 540 \text{ нм}$) і найбільш інтенсивна смуга люмінесценції J агрегатів BrI ($\lambda_{\max} \approx 700 \div 710 \text{ нм}$)

(Рис. 1.12,а, крива 1), яка ефективно збуджується при поглинанні світла BrI (Рис. 1.12,б, крива 1').

У фосфоресцентному режимі реєстрації світіння, як при збудженні молекул ($\lambda \approx 610 \div 630$ нм), так і *J* агрегатів BrI ($\lambda \approx 670 \div 690$ нм), спектр характеризується наявністю двох максимумів світіння: аномально сповільненої флуоресценції *J* агрегатів BrI ($\lambda_{\max} \approx 700 \div 710$ нм) і фосфоресценції молекулярного BrI ($\lambda_{\max} \approx 800 \div 820$ 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 BrI в порівнянні зі смугами люмінесценції молекулярного ($\lambda \approx 610 \div 630$ нм) і *H* агрегованого BrI ($\lambda \approx 520 \div 540$ нм) (Рис. 1.12,в, крива 1).

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

При збудженні з області поглинання молекулярного BrI в спектрі світіння спостерігається тільки фосфоресценція молекулярного BrI ($\lambda \approx 800 \div 820$ нм), спектри збудження якої містять як смугу характерну для поглинання *AgBr* оболонки ($\lambda \approx 420 \div 440$

нм), так і для поглинання молекулярного БрІ ($\lambda \approx 600$ нм) (Рис. 1.12,з, крива 2').

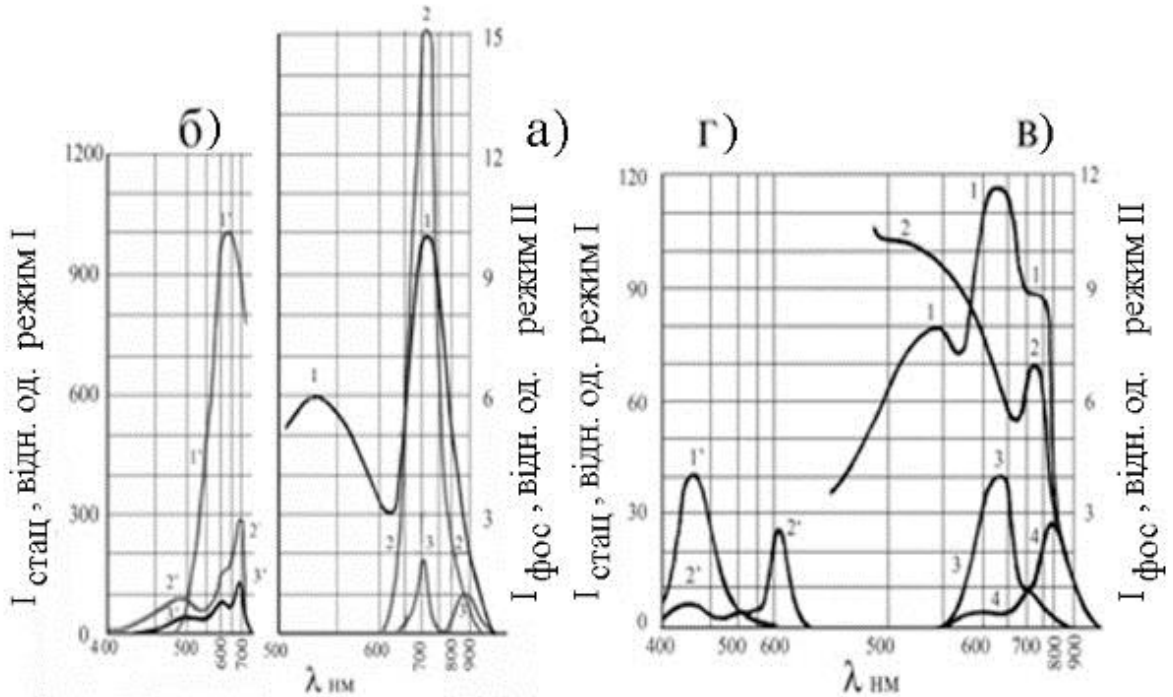


Рис. 1.12. а) Спектри люмінесценції ($T=77$ К) емульсії типу А, які вимірювалися в «стаціонарному» (1, 2) і «фосфоресцентному» (3) режимах при збудженні світлом довжин хвиль λ (нм): 1 – 337; 2 – 500; 3 – 690,

б) спектри збудження люмінесценції ($T=77$ 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 ($T=77$ 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,

з) спектри збудження світіння ($T=77\text{K}$) емульсії типу *B*, 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 ($\bar{d} \approx 0,35 \text{ мкм}$) оболонка *AgBr* просторово відокремлює молекулярний і агрегований барвник, які, як правило, знаходяться в оптичному контакті, який і викликає процеси, пов'язані з «самодесенсибілізацією» барвників.

Тепер перейдемо до розгляду випадку, коли розміри ядра ($\bar{d} \approx 0,05 \text{ мкм}$) можна порівняти з розмірами *J* агрегата барвника. Як було сказано раніше, в цьому випадку найбільше «закріплення» на ядрі *CaF₂* відчують молекули барвника і, отже, природно очікувати, що зарощування оболонкою *AgBr* призведе до витіснення на зовнішню оболонку не молекул барвника, як це мало місце у випадку, розглянутому вище при $\bar{d} \approx 0,35 \text{ мкм}$, а *J* агрегатів барвника. Дійсно, як впливає з люмінесцентних досліджень (Рис. 1.13, на прикладі *BrI*) саме такий поділ агрегатних форм барвника і відбувається при зарощуванні ядер, на поверхні яких адсорбований барвник в емульсії типу *A*, оболонкою *AgBr*, тобто, утворення емульсії типу *B*.

В емульсії типу *A* ($\bar{d} \approx 0,05 \text{ мкм}$) між молекулами і *J* агрегатами барвника відбувається взаємодія, яка супроводжується фосфоресценцією молекулярного барвника (для *BrI* $\lambda_{\text{max}} \approx 800 \text{ нм}$,

Рис. 1.12,а, крива 1) при збудженні її світлом з області поглинання J агрегатів барвника (для БрІ $\lambda_{\max} \approx 690$ нм, Рис. 1.13,б, крива 1').

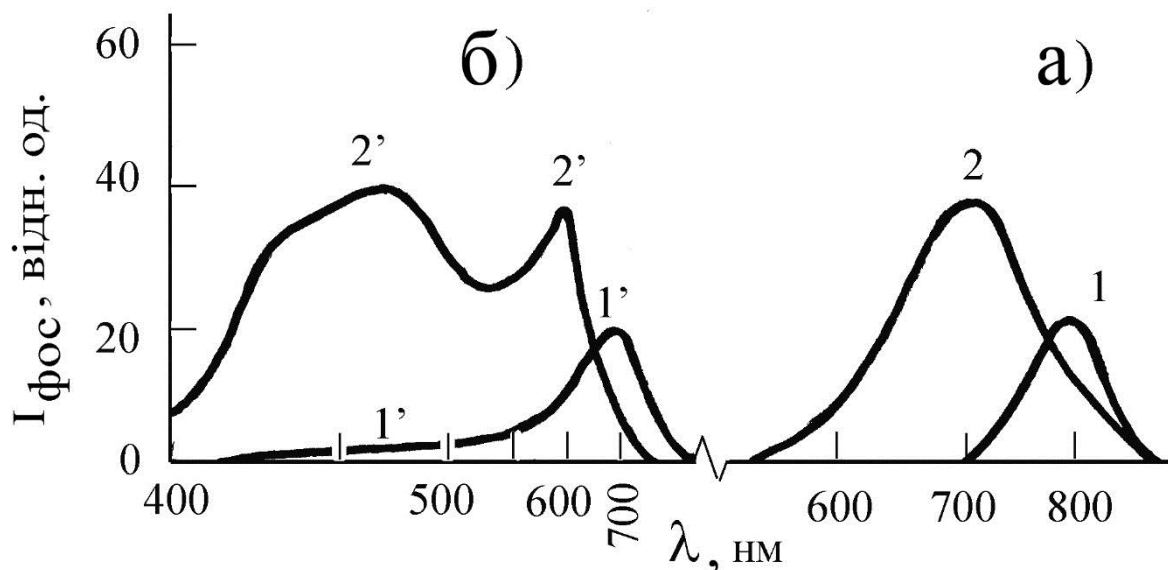


Рис. 1.13. Спектри ($T=77$ К) фосфоресценції (а) і збудження фосфоресценції (б) емульсій ($\bar{d} \approx 0,05$ мкм) містять БрІ: емульсії тип А – 1, 1'; емульсії тип В – 2, 2':

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

б) Спектри збудження люмінесценції ($T=77$ К) з λ_{\max} (нм): 1' – 800; 2' – 700.

При нарощуванні оболонки $AgBr$ фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні його J агрегата зникає, та 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 уповільненою

флуоресценцією J агрегатів барвника, адсорбованих на поверхні мікрокристалів $AgBr$.

Отже, як виходить з вищесказаного, наші експериментальні дані показали, що галогенсрібна оболонка в мікросистемі «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » здатна просторово розділити J агреговану і молекулярну фази барвника, 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 у 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 барвників сенсибілізаторів. На прикладі BrI і $BrIV$ (Рис. 1.11,2) показано, що галогенсрібна оболонка в гетерофазній мікросистемі забезпечує просторове розділення різних за складом барвника 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, та не може бути поширене на випадок спектральної сенсibilізації гетерофазних мікросистем, ядра яких мають іншу структуру поверхні.

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

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

1.3.2. Залежність спектральної сенсibilізації мікросистем «ядро – галогенсрібна оболонка» від структури ядра.

Синтез емульсій, що містять мікросистеми «ядро $AgBr(I)$ – оболонка $AgBr$ », проводили 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°C 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 ядер барвники відділялися

центрифугуванням. Після цього на ядра $AgBr(I)$ з адсорбованим барвником здійснювали нарощування оболонки $AgBr$. Для запобігання утворення в емульсії окремих мікрокристалів $AgBr$, які не адсорбовані у вигляді оболонки на ядрах з барвниками, температура емульсіфікації була знижена до $50^{\circ}C$, а швидкість подачі розчинів $AgNO_3$ і KBr була зменшена до $0,4$ мл/хв; pAg залишався незмінним $8,6$. Це зумовлено тим, що розчинність $AgBr$ в цих умовах нижче, ніж при синтезі ядер і осадження $AgBr$ відбувається тільки на ядрах $AgBr(I)$.

Для спектральної сенсibiliзації мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » і «ядро $AgBr(I)$ – оболонка $AgBr$ » нами були використані БрI і БрII (див. Таблицю 2).

Спектральна сенсibiliзація мікросистем барвниками проводилася, як і раніше, в концентрації 10^{-4} мол. Бр/мол. $AgBr$. 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 A , B , V і G були виготовлені ще три типи емульсій (умовно D , E , $Ж$), представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Типи досліджуваних емульсій

Тип емульсії	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка
<i>Д</i>	<i>AgBr(I)</i>	БрІ	<i>AgBr</i>
<i>Е</i>	<i>AgBr(I)</i>	БрІІ	<i>AgBr</i>
<i>Ж</i>	<i>AgBr(I)</i>	БрІ	–

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

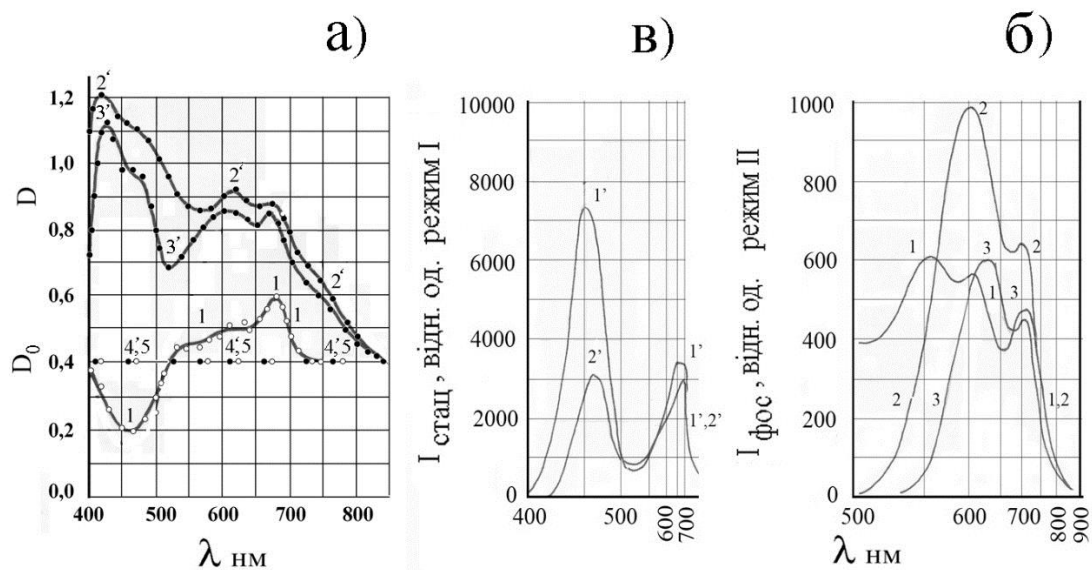


Рис. 1.14. *а*) Залежність оптичної густини D від довжини хвилі експонуючого світла шару емульсії типу *Д* після проявлення в поверхневому (1, 5) і глибинному (2', 3', 4') проявниках за часом окислення поверхневих центрів прихованного зображення t (хв): 2 – 0; 3 – 1.

Штриховою лінією (4, 5) позначено рівень оптичної густини вуалі D_0 неекспонованої емульсії типу *Д* і проявленою як в поверхневому (4'), так і глибинному проявниках (5).

б) спектри ($T=77$ 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 D виміряні в «фосфоресцентному» режимі реєстрації на довжині хвилі максимальної інтенсивності люмінесценції λ_{\max} (нм): 1' – 600; 2' – 750.

Як виходить з даних, представлених на Рис. 1.14,а, криві 3 і 4, в разі глибинного проявлення з окисненням поверхні eV их центрів, оптична густина емульсії типу D 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 ($\lambda_{\max} \approx 430 \div 450$ нм), молекулярного BrI ($\lambda_{\max} \approx 630$ нм) і J агрегата BrI ($\lambda_{\max} \approx 690$ нм).

При поверхневому проявленні (Рис. 1.14, а, крива 1) або при глибинному, оптична густина емульсії типу D зростає, лише в області поглинання M і J агрегатів BrI, в області ж власного поглинання галогеніду срібла ($\lambda_{\max} \approx 450 \div 470$ нм) спостерігається зниження густини почорніння по відношенню до густини вуалі. Це свідчить про те, що при нарощуванні оболонки $AgBr$, на відміну від емульсії типу B , барвник витісняється на зовнішню поверхню оболонки $AgBr$.

У спектрах люмінесценції емульсії типу D в «стаціонарному» режимі реєстрації (Рис. 1.14,б, крива 1) при збудженні її світлом з області власного поглинання $AgBr$ ($\lambda=430$ нм), також як і для емульсії типу B (Рис. 1.12,в крива 1), спостерігається флуоресценція

H агрегатів BrI ($\lambda_{\text{max}}=540\div 550$ нм), світіння оболонки AgBr ($\lambda_{\text{max}}=600\div 620$ нм), а також флуоресценція і аномально сповільнена флуоресценція молекулярного ($\lambda_{\text{max}}=630\div 650$ нм) і *J* агрегованого BrI ($\lambda_{\text{max}}=720\div 750$ нм). Останні дві смуги люмінесценції, як і в разі емульсії типу *B* (Рис. 1.12, в 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 BrI ($\lambda_{\text{max}}=540\div 550$ нм) при цьому відсутня (Рис. 1.14, б, крива 2). Також для емульсії типу *D*, на відміну від емульсії типу *B* відсутня фосфоресценція молекулярного BrI при збудженні світлом з області власного поглинання ($\lambda \approx 600$ нм).

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

Для емульсії типу *D* в «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції при збудження світлом з області поглинання *J* агрегатів BrI ($\lambda_{\text{max}}=690\div 700$ нм), на відміну від емульсії типу *B*, в

спектрі люмінесценції спостерігається антистоксова люмінесценція *AgBr* оболонки і аномально уповільнена флуоресценція *J* агрегатів *BrI* ($\lambda_{\max}=600\div 620$ 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 *BrI*, при цьому у «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції описуються двома максимумами, які відповідають поглинанню *AgBr* ($\lambda_{\max}=430\div 490$ нм) і поглинанню *J* агрегованого *BrI* ($\lambda_{\max}=690\div 700$ нм) (Рис. 1.14,в, криві 1' і 2', відповідно).

Відзначимо, що антистоксова зелена люмінесценція ядра *AgBr(I)* ($\lambda_{\max}\approx 560$ нм) при збудженні світлом з області поглинання *J* агрегатів *BrI* в цьому випадку відсутня. Звертає на себе увагу також відсутність фосфоресценції молекулярного *BrI* з ($\lambda_{\max}=800$ нм) при збудженні світлом з області поглинання *J* агрегатів *BrI*.

Слід зауважити, що в разі безпосереднього оптичного контакту *AgBr(I)* і *BrI* при збудженні світлом з області поглинання *J* агрегатів *BrI*, спостерігається зелена антистоксова люмінесценція ядра *AgBr(I)* ($\lambda_{\max}\approx 560$ нм) і стоксова фосфоресценція молекулярного *BrI* ($\lambda_{\max}\approx 800$ нм) [57]. Також при безпосередньому осадженні *BrI* 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 *BrI* при цьому повністю відсутня [58].

Як було вже сказано, спектросенситометричні випробування емульсії типу *B*, яка містить аніонний 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 *B* у порівнянні з емульсією типу *B*, яка містить БрІІ.

Порівняльна характеристика емульсії типу *E* (див. Таблицю 4) з емульсією типу *B* (див. Таблицю 3), що містить БрІІ, показала, що спектри оптичної густини по відношенню до вуалі ($D - D_0$) емульсії типу *E* з БрІІ 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 БрІІ 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*.

У спектрах люмінесценції емульсії типу *E* з інфрачервоною 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 ($\lambda_{\max} \approx 700 \div 750$ нм). Дві останні смуги світіння в спектрі люмінесценції при перекритті

створюють одну широку смугу з ($\lambda_{\max} \approx 660 \text{ нм}$) (Рис. 1.15, б, крива 1).

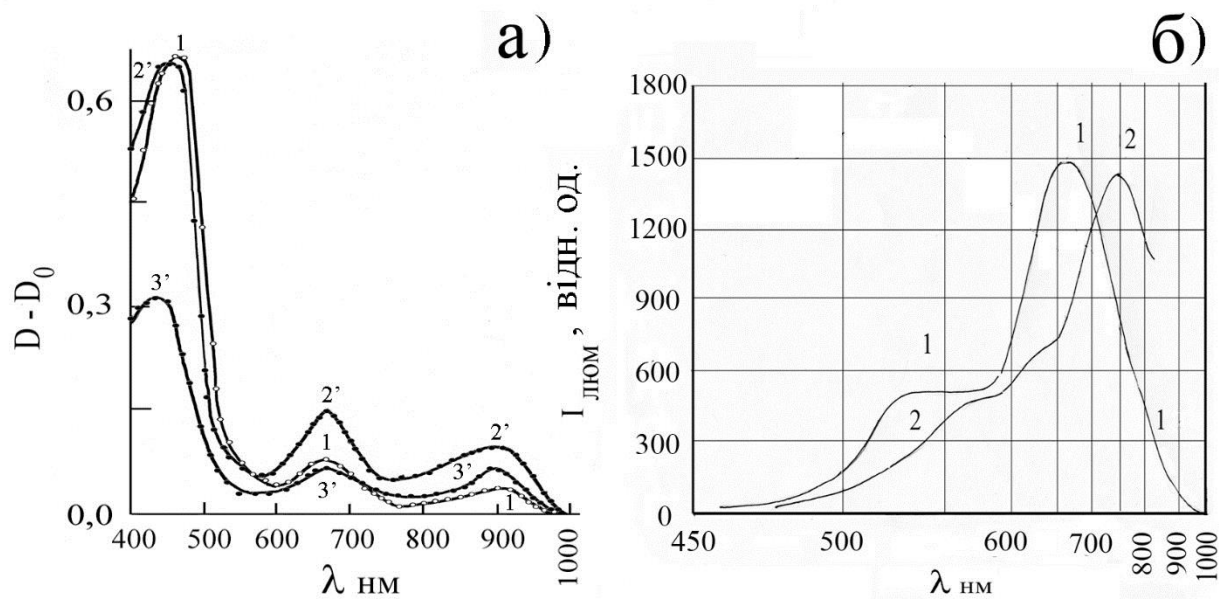


Рис. 1.15. а) Залежність оптичної густини $D - D_0$ від довжини хвилі експонуючого світла шарів емульсій типу E з БрІІ після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (2', 3') проявниках з окисненням поверхні $eV_{\text{их}}$ центрів t (хв): 2 – 1; 3 – 20,

б) Спектри люмінесценції ($T=77\text{K}$) емульсії типу E з БрІІ, виміряні в «стаціонарному» режимі при збудженні світлом довжиною хвилі λ (нм): 1 – 430; 2 – 900.

У «стаціонарному» режимі реєстрації спектрів люмінесценції емульсії типу E , при збудженні її світлом з області поглинання J агрегатів БрІІ ($\lambda_{\max}=900 \text{ нм}$) зареєстрована антистоксова люмінесценція оболонки $AgBr$ ($\lambda=600 \div 620 \text{ нм}$) і H агрегатів БрІІ ($\lambda=700 \div 750 \text{ нм}$). 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 BrI , адсорбованого на ядрі $AgBr(I)$.

Якщо підводити підсумок, то можна сказати, що для експонованої і проявленої в поверхні e Вому проявнику емульсії типу B , в спектральній області, яка відповідає поглинанню молекулярного і J агрегованого BrI , відбувається зменшення оптичної густини почорніння по відношенню до вуалі (Рис. 1.11, а крива 2), а при проявленні в глибинному – збільшення (Рис. 1.11, а 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 BrI , потрапляють в оболонку $AgBr$ з внутрішньої її поверхні, на який адсорбований BrI . Дійсно, за нашими даними [57] J агрегати аніонного BrI взаємодіють з галогенідами срібла $AgHal$ так, що основний рівень J агрегата BrI збігається зі стелею $V3$ $AgBr$, а перший збуджений рівень BrI відповідає рівню Ag_{in}^0 , $n = 2$ в забороненій зоні (33) галогеніду срібла. Такий стан рівнів J агрегата BrI 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 BrI [58].

На користь цього факту свідчить також те, що в спектрах люмінесценції емульсії типу *B* при збудженні її світлом з області поглинання *J* агрегатів BrI, відсутня антистоксова люмінесценція оболонки *AgBr*. Відомо, що якби BrI розташовувався на зовнішній поверхні оболонки *AgBr*, то антистоксова люмінесценція оболонки *AgBr* при збудженні *J* агрегата BrI мала б місце [57], що і спостерігається нами для емульсії типу *D*.

Проникнення в оболонку *AgBr* нерівноважних електронів і дірок, які генеруються в *J* агрегатах BrI в разі емульсії типу *D*, на відміну від емульсії типу *B*, забезпечує спостережувану антистоксову люмінесценцію зовнішньої поверхні оболонки *AgBr*. На наш погляд, це однозначно свідчить про те, що *J* агрегат BrI при нарощуванні оболонки *AgBr*, в разі емульсії типу *D*, витісняється на її зовнішню поверхню. На користь цього можна навести ще й той факт, що в емульсії типу *D* при збудженні її світлом з області власного поглинання *AgBr* ($\lambda=430$ 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 BrI, а при збудженні світлом з області поглинання *J* агрегатів BrI відсутня зелена антистоксова люмінесценція (Рис. 1.14 крива 3), як це має місце при безпосередньому контакті BrI з ядром *AgBr(I)*.

Вищенаведені результати досліджень дають підставу припустити, що якщо оболонка в своєму складі містить ту ж

одновалентну катіонну 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 катіонну складову, як у випадку, коли ядро не є галогенсрібною сполукою, то аніонний барвник залишається під галогенсрібною оболонкою, тобто відбувається його зарощування. Значною мірою це має відношення до J агрегатів BrI .

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

Підтвердженням такого припущення можуть служити люмінесцентні дослідження на емульсіях типу \mathcal{J} (Рис. 1.16, *a*, *б*) і типу A (Рис. 1.16, *в*, *г*), в яких BrI , адсорбований на ядрах з різним катіонним складом, без подальшого зарощування оболонкою AgBr .

Для емульсії типу \mathcal{J} в «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції спостерігаються такі закономірності:

- спектр збудження зеленої смуги люмінесценції парних йодних центрів $(I_a^- I_a^-)$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-) \text{Ag}_{i,s}^+\}$ в ядрі $\text{AgBr}(I)$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ нм}$) (Рис. 1.16, *б*, крива 1') характеризується двома максимумами на $\lambda = 430 \div 470 \text{ нм}$, і $\lambda = 670 \div 690 \text{ нм}$. Ці максимуми відповідають власному поглинанню ядра $\text{AgBr}(I)$ і J агрегату BrI , відповідно;

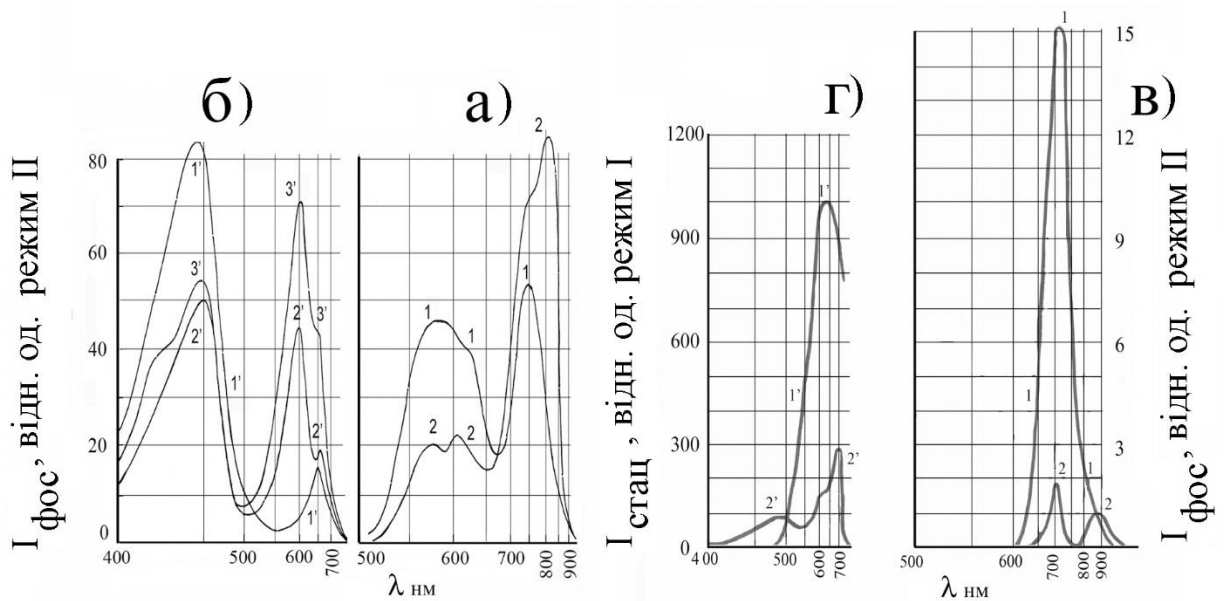


Рис. 1.16. а) Спектри люмінесценції при $T=77\text{K}$ емульсії типу Ж, які виміряні в «фосфоресцентному» режимі при збудженні світлом довжиною хвилі λ (нм): 1 – 430; 2 – 690;

б) Спектри збудження люмінесценції ($T=77\text{K}$) емульсії типу Ж виміряні в «фосфоресцентному» режимі на довжинах хвиль максимального світіння λ_{max} (нм): 1' – 560; 2' – 750; 3' – 800;

в) Спектри люмінесценції ($T=77\text{K}$) емульсії типу А, виміряні в «стаціонарному» (1) і «фосфоресцентному» (2) режимах, при збудженні світлом довжиною хвилі λ (нм): 1 – 600; 2 – 690;

г) Спектри збудження люмінесценції ($T=77\text{K}$), виміряні в «стаціонарному» (1') і «фосфоресцентному» (2') режимах емульсії типу А для довжин хвиль світіння λ (нм): 1' – 880; 2' – 720.

- в спектрі збудження аномально сповільненої флуоресценції J агрегатів BrI на $\lambda=750$ нм (Рис. 1.16, б, крива 2') і фосфоресценції молекулярного BrI на $\lambda=800$ нм (Рис. 1.16, б, крива 3') спостерігаються три максимуми, які відповідають поглинанню

ядра $AgBr(I)$ з ($\lambda_{\max}=430\div 470$ нм), молекулярного BrI з ($\lambda_{\max}=610\div 630$ нм) і J -агрегата BrI з ($\lambda_{\max}=650\div 690$ нм);

- при збудженні люмінесценції монохроматичним світлом як з області поглинання $AgBr(I)$ ($\lambda=430$ нм, Рис. 1.16, а, крива 1), так і з області поглинання J агрегованого BrI ($\lambda=690$ нм), в спектрі люмінесценції (Рис. 1.16, а, крива 2) спостерігаються чотири смуги. За ці смуги відповідають: центри $(I_a^- I_a^-)$ та $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ з ($\lambda_{\max}\approx 560$ нм), аномально уповільнена флуоресценція молекулярного BrI з ($\lambda_{\max}=630\div 650$ нм), флуоресценція і аномально уповільнена флуоресценція J агрегатів BrI з ($\lambda_{\max}=720\div 750$ нм), а також фосфоресценція молекулярного BrI з ($\lambda_{\max}\approx 800$ нм).

Слід зазначити, що в разі збудження люмінесценції емульсії типу \mathcal{J} монохроматичним світлом з області поглинання J агрегованого BrI ($\lambda=690$ нм) в спектрі люмінесценції спостерігаються дві антистоксові смуги світіння: центрів $(I_a^- I_a^-)$ і $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ з ($\lambda_{\max}\approx 560$ нм), і аномально уповільнена флуоресценція молекулярного BrI з ($\lambda_{\max}=630\div 650$ нм). Це підтверджується і вимірюваннями спектрів збудження цих смуг світіння, в яких спостерігаються максимум збудження на $\lambda=690$ нм (Рис. 1.16, б, криві 1' і 2', відповідно), за які відповідає поглинання J -агрегованого BrI . Якщо антистоксова люмінесценція центрів $(I_a^- I_a^-)$ і $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ в ядрі $AgBr(I)$ спостерігалася і раніше [57], то антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного BrI при фотозбудженні J агрегованого BrI 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 BrI , 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 BrI , а фотозбудження в J агрегатів BrI передається ядру $AgBr(I)$ і молекулам BrI , та забезпечує при цьому не тільки їх фосфоресценцію, а й аномально сповільнену флуоресценцію, про що свідчить наявність антистоксової люмінесценції. Фотозбудження молекул BrI , передається лише J агрегатам BrI , так як в спектрі збудження зеленого світіння парних йодних центрів $(I_a^- I_a^-)$ і $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ смуга поглинання молекулярного BrI відсутня (Рис. 1.16, б, крива 1').

Спектри люмінесценції і збудження люмінесценції емульсії типу A (BrI адсорбований на CaF_2) показали що, як і в випадку адсорбції BrI на $AgBr(I)$ (емульсії типу $Ж$), в спектрах збудження люмінесценції BrI (Рис. 1.16, з) і люмінесценції BrI (Рис. 1.16, в) присутні смуги, характерні для поглинання і люмінесценції молекулярного і J агрегованого BrI . Однак в спектрах люмінесценції і її збудження при цьому спостерігаються і зміни. Так, якщо для молекулярного BrI в разі емульсії типу B аномально уповільнена флуоресценція спостерігається з $\lambda_{max}=630\div 650$ нм і фосфоресценція з $\lambda_{max} \approx 800$ нм (Рис. 1.12, в), то для емульсії типу A аномально уповільнена флуоресценція молекулярного BrI взагалі відсутня, а фосфоресценція спостерігається з $\lambda_{max} \approx 880$ нм (Рис. 1.16,

в, крива 2). Крім цього, в разі емульсії типу *A*, фотозбудження *J* агрегатів BrI передається молекулярному BrI і призводить до його фосфоресценції, інтенсивність якої при цьому мінімальна, а аномально сповільненої флуоресценції не відбувається, оскільки антистоксова люмінесценція молекул BrI при збудженні *J* агрегатів BrI відсутня (Рис. 1.16, в, крива 2). Це говорить про те, що процеси передачі фотозбудження від *J* агрегованого молекулярному BrI в разі емульсії типу *A* зведені до мінімуму.

Всі ці дані, на наш погляд, свідчать про неоднакову взаємодію аніонного BrI 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 відповідає 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* агрегатів до молекул BrI, що, в кінці *e*Вому підсумку, призводить до розширення області спектральної чутливості гетерофазної мікросистеми в довгохвильову область.

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

Встановлено, що існують декілька вузьких інтервалів температур, у межах яких ефективність фотоіндукованих змін оптичних констант халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) максимальна. Найбільш досконало вивчені процеси, що протікають при низьких ($T < 77\text{K}$) температурах, оскільки в цій області температур можливо здійснити комплексні дослідження оптичних і люмінесцентних властивостей, та фотоіндукованого сигналу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [64–66]. В досліджуваних нами монолітних матеріалах системи *As-S* запис оптичної інформації найбільш ефективно здійснюються при достатньо високих температурах, поблизу до температури розм'якшування матеріалу [67–69]. При цих температурах фотолюмінесценція і фотоіндукований сигнал ЕПР у ХСН відсутні, тому автори більшості робіт обмежились дослідженням коефіцієнту поглинання та показника заломлювання матеріала 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 зі зміною густини або заселеності локалізованих станів у забороненій зоні. Рахується також, що такі стани визначають електричні і фотоелектричні властивості ХСН [84–88].

При цьому, фотоелектричні методи, у порівнянні з оптичними, які пов'язані з вимірюванням коефіцієнту поглинання та показника заломлення, є найбільш чутливими і інформативними. Так оптичні методи, які не потребують спеціального обладнання дозволяють реєструвати концентрацію активних центрів, які приймають участь у перетвореннях не нижче $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$; для методу фотопровідності, така концентрація становить $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [89].

Тому, достатньо важливу інформацію про ці процеси, у першу чергу, можливо отримати, якщо вивчати явища електропровідності та 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 (статичної провідності і фотопровідності) вони зумовлені контактними та довготривалими поляризаційними явищами, які призводять до необоротних 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 $0,1 \text{ с}$) і не дозволяє вимірювати швидкопливні процеси. Труднощі ж інтерпретації експериментальних результатів при вимірюванні на змінному струмі (динамічної провідності і фотопровідності) стикаються, в основному, з відсутністю методики, яка 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 мають різні пояснення. 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, електричних 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 ДЗ (так звані «хвости» густини станів, які виникають через відсутність далекого порядку [100, 107, 108]), так і станів в глибині забороненої зони (ЗЗ) (які виникають через порушення ближнього порядку, таких як обірвані чи незвичайні конфігурації зв'язку атому халькогену і таке інше, що знаходяться в різних зарядових станах D^0 , D^+ і D^- [84, 109–111]) приводить до того, що в цих матеріалах можливі три механізми переносу носіїв заряду: провідність за делокалізованими станами зони провідності (ЗП), яка характерна для кристалічних напівпровідників), провідність по локалізованим станам поблизу країв дозволеної зони (ДЗ) і провідність по глибоким локалізованим станам D^0 , D^+ і D^- (Рис. 2.1). Другий і третій механізми провідності, зумовлені переходом носіїв з одного локалізованого

стану до іншого за участю фононів, мають назву стрибкових механізмів провідності. Відносні вклади трьох типів переносу носіїв заряду у повну провідність будуть домінувати у різних температурних інтервалах.

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

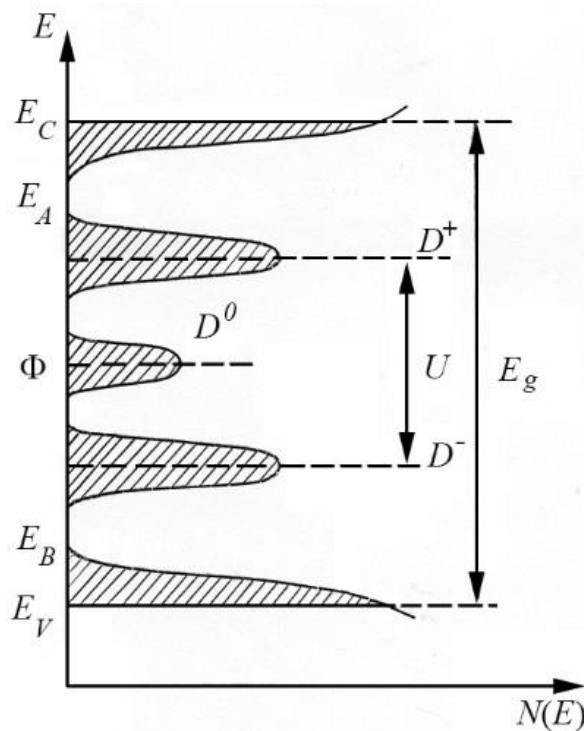


Рис. 2.1. Енергетичні спектри ХСН. Штрихованими лініями позначені локалізовані стани. Φ – рівень Фермі.

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

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

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

$$\Phi - E_V = E(0) - \gamma T, \quad \gamma = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{еВ}}{\text{К}}.$$

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

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

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

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

2. Провідність, яка зумовлена дірками, збудженими у локалізованих станах у краях валентної зони, і має стрибковий характер при енергіях поблизу E_B (Рис. 2.1).

$$\sigma_B = \sigma_{0B} \exp\left(-\frac{\Phi - E_B + \vartheta}{kT}\right). \quad (2.3)$$

де ϑ енергія активації стрибка.

Відносно σ_{0B} можна припустити, що вона значно менша за σ_{0V} . Це, зокрема, відбувається через те, що ефективна густина

станів поблизу енергії E_B менша, ніж поблизу E_V , а також через суттєве зменшення рухливості дірок при енергії E_V на поділі між локалізованими і нелокалізованими станами [103].

Динамічна стрибкова провідність, в цьому випадку, має таку ж температурну залежність як і статична, та відповідно до [113] її частотна залежність задається формулою:

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

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

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

3. Температурна залежність провідності по глибоким локалізованим станам D^0 , D^+ і D^- (Рис. 2.1) суттєвим чином залежить від того, чи розташовані ці стани поблизу рівня Фермі, D^0 або віддалені від нього значною енергетичною щільною, D^+ і D^- . 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 (як статичної так і динамічної) 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, у досліджуваних нами матеріалах

провідність за локалізованими станами, густина яких, поряд з рівнем Фермі мала, є незначною.

Нами досліджувались температурні і частотні залежності темної 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 змісту сірки у зразках.

Вище і нижче точки злomu ця залежність задовольняє співвідношенню:

$$\sigma = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.5)$$

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

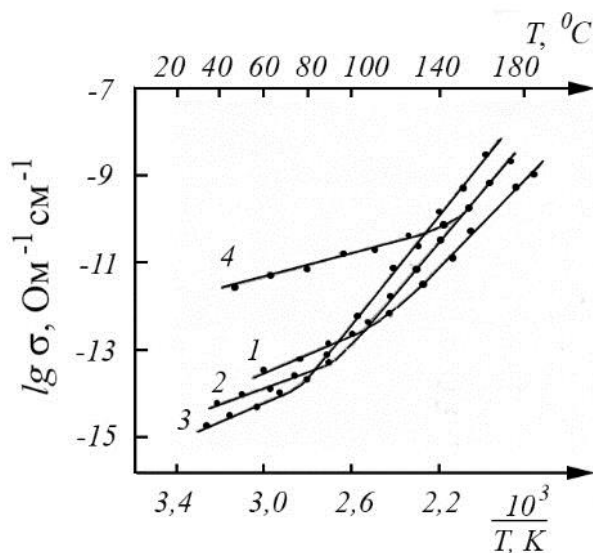


Рис. 2.2. Температурні залежності статичної (1 – 3) і динамічної провідності при $\omega = 500 \text{ Гц}$ (4) для зразків з різним вмістом сірки: 1 – As_2S_3 ; 2 – $As_{25}S_{75}$, 3 – $As_{20}S_{80}$, 4 – $As_{25}S_{75}$.

Таблиця 5.

Матеріал	$C_1, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$E_1, \text{ eV}$	$C_2, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$E_2, \text{ eV}$	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
As_2S_3	$8 \cdot 10^{-7}$	0,45	10^2	1,05	$0,1 \div 1,0$
$As_{25}S_{75}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,45	10^3	1,1	10
$As_{20}S_{80}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,45	10^5	1,25	$10^2 \div 10^3$

Як видно з Таблиці, у 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 eV. При такій зміні складу спостерігається зсув краю власного поглинання який показує, що ширина ЗЗ також зростає приблизно на 0,27 eV.

Отже, рівноважна концентрація носіїв, яка зумовлює провідність в області температур вище точки злому, забезпечується термодинамічною рівновагою валентної зони та зоною провідності і визначається рівнем Фермі, який розташовано поблизу середини ЗЗ енергій.

Одночасно зі зростанням енергії активації провідності з підвищенням складу сірки спостерігається і підвищення передекспоненційного множника C_2 , який містить температурний коефіцієнт зміни оптичної ширини ЗЗ γ та визначається формулою $C_2 = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{\gamma}{K}\right)$. Проведені нами оптичні вимірювання показують,

що у сполуках $As-S$ надлишок сірки у порівнянні зі стехіометричним складом не приводить до зміни коефіцієнту γ , що узгоджується з [114]. Для наших зразків значення γ приблизно складає $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ незалежно від складу. Таким чином, підвищення C_2 зумовлено зміною провідності σ_0 , значення якої наведено у Таблиці 5.

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

В низькотемпературній області, динамічна провідність значно вища і має експоненціальну залежність від температури, з енергією активації $E_V(\omega) \approx 0,35 \text{ eV}$ (незалежно від складу і частоти ω напруги вимірювання) меншої, 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 злomu, динамічна провідність (для зразків з надлишком вмісту сірки) не змінюється при зміні частоти напруги вимірювання ω і має таку ж залежність від температури, що і статична (Рис. 2.2, крива 4).

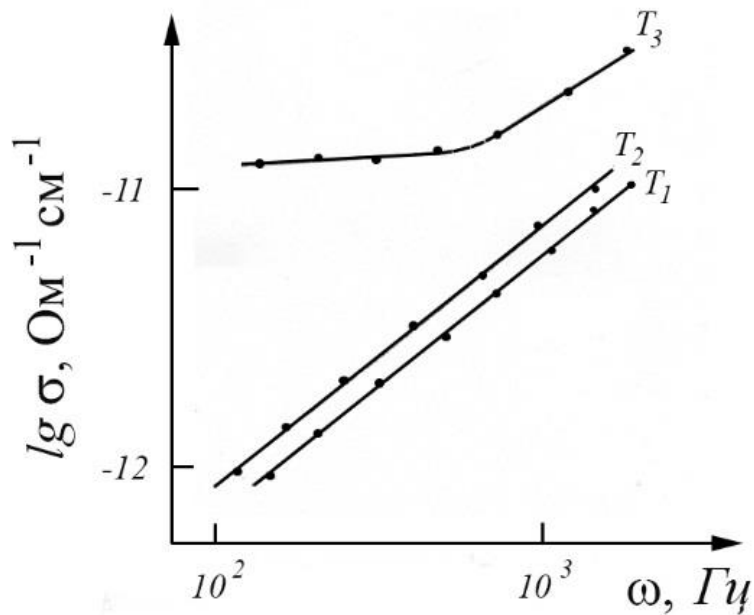


Рис. 2.3. Частотна залежність динамічної провідності As_2S_3 , $T_1=55^\circ C$; $T_2=90^\circ C$; $T_3=140^\circ C$.

Описана вище зміна енергії активації з температурою (наявність злому на залежності $lg\sigma\left(\frac{1}{T}\right)$ Рис. 2.2), якщо говорити взагалі, може бути викликана або різкою зміною положення рівня Фермі, або зміною механізму провідності [91].

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 «власно – дефектна» [116], коли підвищення енергії активації провідності викликано утворенням компенсуючих власних дефектів подібно тому, як це має місце у ЛГК [117].

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

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

Слід зазначити, що зміна енергії активації також не може 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 злому (для As_2S_3 , наприклад, ця температура складає приблизно $100^\circ C$) 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 темної провідності, у той час як, наприклад, у ЛГК, для яких спостерігається «власно-дефектна провідність», за

рахунок термічної генерації катіонних вакансій, але картина буде якісно іншою [118, 119].

Отже, значна зміна енергії активації провідності і передекспоненційного множника пов'язана, на наш погляд, з тою обставиною, що при низьких температурах має місце стрибова 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, які зумовлені переносом носіїв у делокалізовані та локалізовані стани, що розташовані поблизу краю валентної зони, суттєво не різняться). Це допущення підтверджується також і тим, що температура злому залежить від частоти прикладеної напруги ω , а саме, з підвищенням ω температура злому підвищується, а також частотною залежністю динамічної провідності нижче точки злому за законом $\omega^{0,8}$. При температурі ж вище точки злому, частотної залежності у динамічної провідності не спостерігається. Справді, згідно сучасним теоретичним уявленням [82, 112, 113], стрибова провідність зростає за частотою по закону $\omega^{0,8}$ (формула 2.4), у той час як зонна провідність, залежить від частоти по закону Друде-Лоренца (2.2), та в області частот нашого вимірювання від частоти не залежить.

Слід зауважити, що відмінність у σ_0 (Таблиця 5) в залежності від відсоткового змісту 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 $10^2 \div 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, 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 ВЗ, що збільшується зі зростанням вмісту сірки, тобто за рахунок збільшення ширини ЗЗ.

Енергії активації динамічної і статичної провідності у низькотемпературній області близькі одна до одної ($0,35 \div 0,45 \text{ eV}$) та співпадають з відстанню від рівня Фермі до рівня дефектів. (Як вказувалось вище, ця енергія активації є сумою двох величин – енергетичної відстані від рівня Фермі до рівня дефектів, по яким відбуваються перескоки носіїв заряду, і енергія активації стрибка з одного центра на інший. Однак, за літературними даними [120], енергія активації стрибка електрона з одного дефекту на інший не велика і становить біля $0,1 \text{ eV}$. Тому, в наших умовах, енергія активації провідності визначається в основному першим доданком.

Згідно моделі Стріта і Мотта [85], рівень Фермі розташовано посередині між рівнями D^+ і D^- центрів, які, в основному, існують у склі в рівноважному станах. Той факт, що положення рівня Фермі визначається різнойменними дефектами, підтверджується тим, що у області температур $T > T_g$, як можливо буде побачити далі, відбувається суттєве збільшення концентрації власних дефектів, енергія темної провідності не змінюється. Цей

результат узгоджується з припущенням Мотта і Стріта [85, 109, 121] про те, що реакція



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

$$N_0(T) = N \exp\left(-\frac{U}{2kT}\right), \quad (2.7)$$

де U – ефективна кореляційна енергія.

Низькотемпературна провідність, на наш погляд, зумовлена переходами електронів з D^0 центра до D^+ центру або з D^- центра до D^0 центру. В обох випадках активація такої стрибкової провідності повинна складати $\frac{U}{2} + \vartheta$, що у відповідності з нашими даними дає величину $U \approx 0,7 \text{ eV}$ незалежно від відсоткового складу сірки у зразках. Виділення енергії U у результаті реакції (2.6) відбувається за рахунок перебудови хімічних зв'язків. Тому незалежність цієї енергії від складу сірки у зразках вказує на те, що і в різних складах природа дефектів одна і та ж сама і ці дефекти (D центри) є атомами 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.


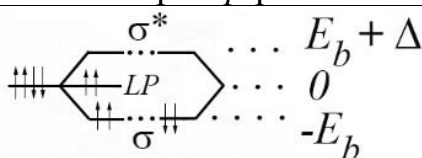

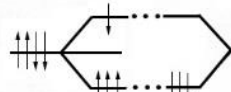

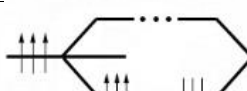

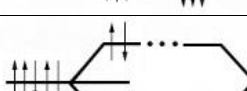



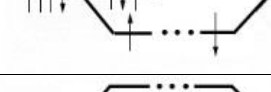
Конфігурація	Енергія p рівня	Енергія конфігурації
C_2^0 		$-2E_b$
C_3^0 		$-2E_b + \Delta$
C_3^+ 		$-2E_b$
C_3^- 		$-E_b + 2\Delta + U_\sigma$
C_1^0 		$-E_b$
C_1^- 		$-E_b + U_{LP}$

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 (кількість хімічних зв'язків), а верхній – зарядовий стан. Прямі лінії – зв'язок (σ -стан) і антизв'язувальний стан (σ^*). Точки – електрони неподілених пар, які не приймають участь у створенні зав'язків.

C_2^0 – нормальна конфігурація зв'язаного атому халькогена. В цій конфігурації антизв'язувальні стани σ^* порожні, а енергія електронів зв'язку 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 до гори від рівня неподілених пар сильніше, ніж зв'язувальні стани донизу на величину Δ . Тому наступна конфігурація (C_3^0 – нейтральний атом, пов'язаний з трьома 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 складає E_b ($E_b \gg \Delta$), то зрозуміло, що основним нейтральним дефектом є C_3^0 , а стан C_1^0 (обірваний зв'язок по Мотту и ін. [85]) енергетично є не вигідним.

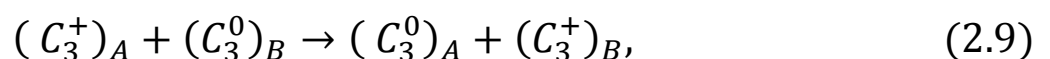
З негативно заряджених дефектів C_3^- і C_1^- найменшу енергію має конфігурація C_1^- , що представляє собою обірваний зв'язок з чотирма електронами у стані неподілених пар, її енергія дорівнює $-E_b + U_{LP}$, де U_{LP} – кореляційна енергія взаємодії неподілених пар на одному вузлі. Передбачається,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

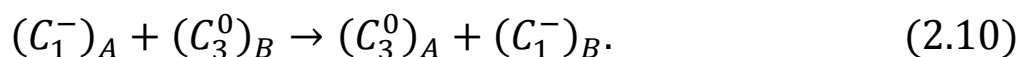
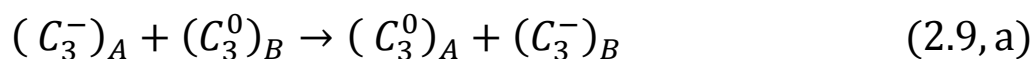
Конфігурація C_3^+ з енергією $-3E_b$ є єдиним позитивно зарядженим дефектом і має мінімальну енергію, у порівнянні з іншими дефектами.

Таким чином, як походить 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



Грунтуючись на моделі Кастнера та інших [313], можна запропонувати два механізми стрибкової провідності, які характеризуються наступними реакціями:





Ми вважаємо, що в нашому випадку стрибкова провідність зумовлена елементарними актами (2.9) і (2.9, a), так як елементарний акт (2.10) потребує більш значної енергії активації, тому що він супроводжується перебудовою двох хімічних зав'язків на вузлі A або B , у той час як процеси (2.9) і (2.9, a) проходять без зміни координації (числа хімічних зав'язків) дефектів A і B .

Справді, якщо елементарний акт перескоку електрона з дефекта на дефект потребує малої енергії активації, то різниця енергій активації провідності у високо- і низькотемпературній областях (для As_2S_3 ця різниця становить $0,6 \text{ eV}$) повинна практично збігатися з енергетичною відстанню від акцепторного рівня D^0 центра до порога рухливості у ВЗ 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 до D^+ центру 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, низькотемпературна провідність пов'язана з перескоками носіїв за рахунок реакцій (2.9) і (2.9, а), а у області високих температур ($T \geq 100^\circ\text{C}$) провідність зумовлена викидом носіїв з рівноважних D^0 центрів за рахунок реакції:



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

$$W_0 N_0 = p \gamma_{e^+}^- N_-. \quad (2.12)$$

Тут $W_0 = N_V \gamma_{e^+}^- \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ – частота термічного викиду дірок з D^0 центрів у валентну зону, N_V – густина станів на краю рухливості у валентній зоні, $\gamma_{e^+}^-$ – коефіцієнт 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 залежність концентрації дірок від температури $p(T)$:

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

і, отже, відстань до рівня Фермі складає

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

Ця величина дещо менша половини ЗЗ, внаслідок чого можна зробити висновок, що досліджені нами матеріали мають провідність p типу.

Цими результатами у дослідженні електричних властивостей ХСН складу $As-S$ ми і обмежимося, та раніше ніж перейти до вивчення фотоелектричних властивостей цих сполук, підведемо підсумки.

Проведені нами дослідження температурної залежності електропровідності дозволяють встановити у системах $As-S$ наявність кількох носіїв заряду. При низьких температурах спостерігається стрибова провідність, яка зумовлена тунельними переходами носіїв з одного дефекту до іншого, а при високих – «зонна» провідність по нелокалізованим або локалізованим станам поблизу порога рухливості (Рис. 2.1 і Рис. 2.2). Енергія активації стрибкової провідності $\sigma_{hop} = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$ декілька менша енергії активації зонної провідності $\sigma_V = C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$. Тому, хоча стрибова рухливість μ_{hop} набагато менша за зонну ($\frac{C_1}{C_2} \approx 10^{-10}$), за рахунок різниці енергії активації ($E_2 - E_1 \approx 0,6 \div 0,8$ eV), при низьких температурах стрибова 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 двохелектронна кореляційна енергія, а ϑ – енергія перескоку. Оскільки енергія активації зонної провідності $E_2 = \Phi - E_V$ (E_V – поріг рухливості

валентної зони) становить $1,0 \div 1,2$ eV, тоді глибина акцепторного рівня D^0 центра $E_{V_0} = E_2 - E_1$ і становить 0,6 eV для As_2S_3 і 0,8 eV 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 $0,6 \div 0,8$ eV в залежності від складу. Відмітимо, що незалежність величини кореляційної енергії U від складу показує, що природа дефектів одна і та ж.

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

На нашу думку, збільшення ефективної рухливості дірок за мірою підвищення вмісту сірки, 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 $L = \sqrt{D\tau_{e^+}}$, де D – коефіцієнт дифузії, який пов'язаний співвідношенням Ейнштейна $D = \frac{kT}{e}\mu$ – з ефективною рухливістю μ , τ_{e^+} – час життя дірок у валентній зоні. (Запис голограм з періодом решітки, меншим за L , неможлива, 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, за мірою збільшення змісту 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. Визначувалась

залежність миттєвого часу релаксації фотоструму $\tau = \frac{\Delta\sigma}{\frac{d\Delta\sigma}{dt}}$ від температури, інтенсивності збуджуючого світла і повного часу релаксації t .

З метою вилучення впливу приелектродних явищ, які в значній мірі визначають фотопровідність на постійному струмі і затрудняють інтерпретацію результатів у більшості авторів [102, 127–129], саме тому, вимірювання фотопровідності проводилися нами на змінному струмі у області частот $100 \div 200000$ Гц. Зразки сульфїду миш'яку, досліджувались у виді плоскопаралельних пластин товщиною $0,4 \div 0,6$ 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/см², що, як показано у розділі 2.3, недостатньо для активного протікання фотоструктурних перетворень. Таке обмеження інтенсивності збуджуючого світла дозволяє досліджувати специфіку генераційно-рекомбінаційних процесів та вплив термічного викиду носіїв заряду з пасток у системі As-S [86].

2.2.1. Механізм генерації нерівноважних носіїв у ХСН складу As₂S₃.

З метою виявлення механізмів генерації нерівноважних носіїв при освітленні зразків He-Ne лазером нами досліджувались спектральна і температурна залежності 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.

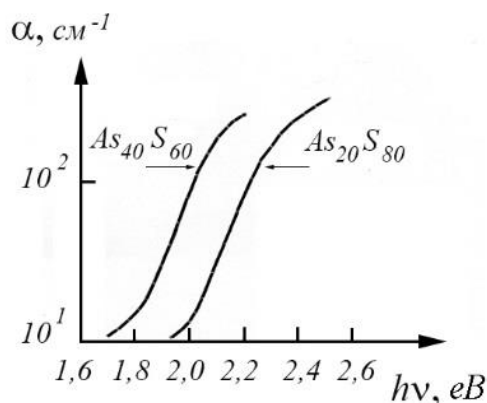


Рис. 2.5. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ для зразків системи As-S з різним вмістом сірки.

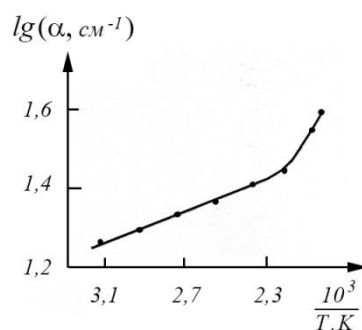


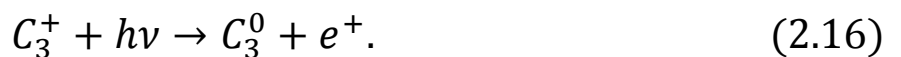
Рис. 2.6. Температурна залежність коефіцієнта поглинання на довжині хвилі випромінювання He-Ne лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Енергія активації на лінійному участку складає $\approx 0,03 \text{ eV}$.

З рисунків можливо побачити, що довжина хвилі збуджуючого світла He-Ne лазера ($h\nu = 1,96 \text{ eV}$) для As_2S_3 відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha \approx 10 \text{ см}^{-1}$, 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 $h\nu = 1,96 \text{ eV}$ відбуваються переходи, внаслідок яких носії викидаються з

глибоких центрів (сідають на глибокі центри). Відмітимо, що за літературними даними при генерації носіїв у нелокалізованих станах, оптичне поглинання α складає не менш 10^3 см^{-1} [110, 130].

У ХСН можливі оптичні переходи з глибоких центрів як нелокалізовані, так і на нелокалізовані стани, які розташовані поблизу порога рухливості. Якщо внаслідок елементарного акту збудження фотоносій переходить до локалізованого 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 залежила від частоти. Отже, під дією світла $h\nu = 1,96 \text{ eV}$ 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 реакцій, які схематично зображені на Рис. 2.7.



Тут e^- і e^+ – електрон і дірка у нелокалізованих станах, $h\nu$ квант світла.

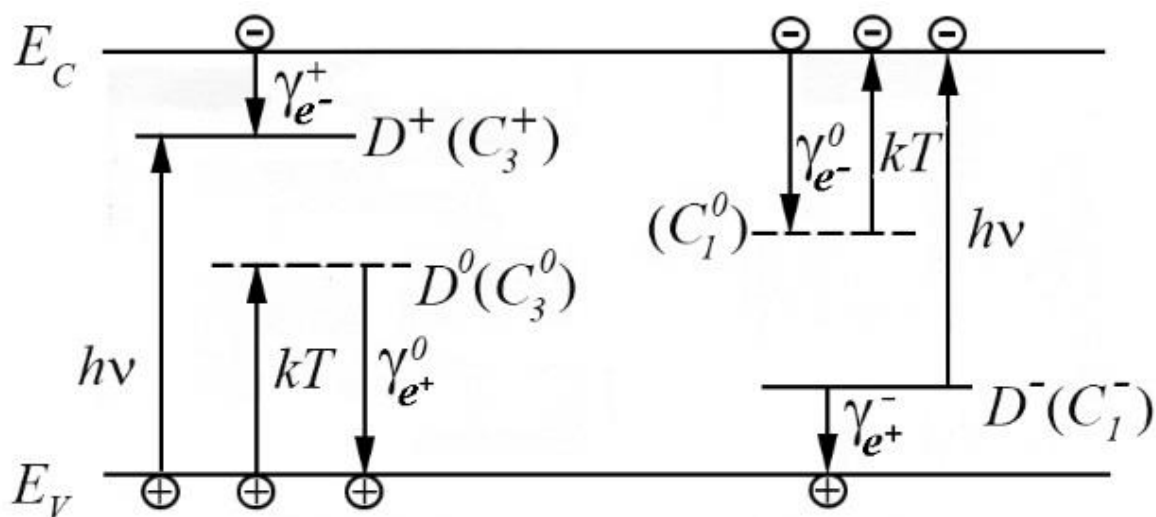


Рис. 2.7. Енергетичні рівні у 33 ХСН і схема оптичних ($h\nu$), термічних ($k T$) і рекомбінаційних (γ) переходів. Напрямок стрілок вказує переміщення електронів.

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

$$C_3^0 + h\nu \rightarrow C_3^+ + e^-, \quad (2.17)$$

$$C_3^0 + h\nu \rightarrow C_1^- + e^+. \quad (2.18)$$

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 $\sim 0,4 \text{ eV}$) 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 $0,03 \text{ eV}$. 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 трисульфіда миш'яку. З рисунка видно, що при низьких температурах показник ЛАХ поблизу 1 (0,9 при $55^\circ C$), а зі збільшенням температури нахил ЛАХ зменшується до 0,5.

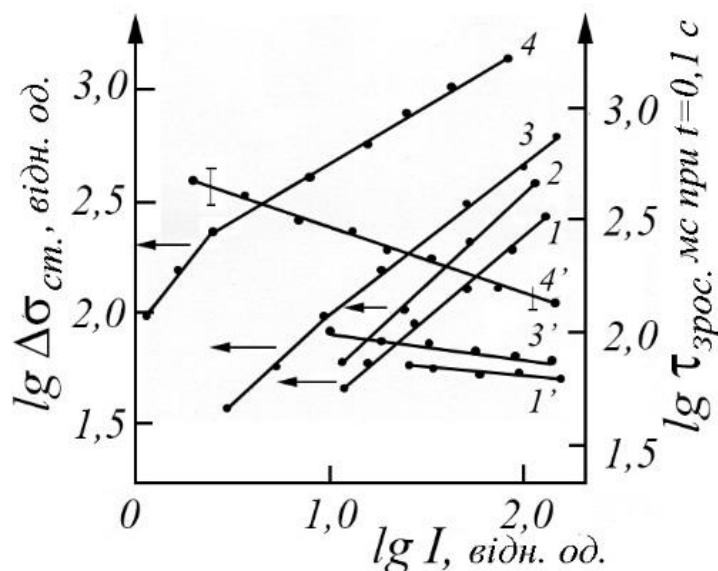


Рис. 2.8. Люкс-амперні характеристики (1–4) і залежність $\tau_{зрост}$ (1'–4'), яка визначається за формулою (2.19), для моменту часу $t = 0,1$ с від інтенсивності світла He-Ne лазера для As_2S_3 при $\omega=290$ Гц та різних температурах $T(^{\circ}C)$: 1, 1' – 55; 2 – 70; 3, 3' – 105; 4, 4' – 165.

Найбільш сильно зменшення нахилу ЛАХ відбувається при температурах вище $100^{\circ}C$. За малою інтенсивністю світла (не більш

$0,02 \text{ Вт/см}^2$) ЛАХ має більш складний характер. Крім ділянок з нахилом близьким до 1 або 0,5, при температурах вище 180°C , з'являється ділянка ЛАХ з нахилом, що перевищує $0,5 \div 0,6$. 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 виходить, що при низьких температурах (інтенсивності світла I_5, I_6, I_7 достатньо великі) 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 $0,3 \div 0,4 \text{ eV}$. Розкид значень енергії активації в досліджуваних зразках не перевищує $0,1 \text{ eV}$. (Зауважимо, однак, що з зростанням вмісту сірки у зразках енергія активації фотопровідності зростає: для стехіометричного складу As_2S_3 найбільш типічним є значення $0,3 \text{ eV}$ а для зразків зі значним вмістом сірки $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ дорівнює $0,4 \text{ eV}$). З Рис. 2.9 видно, що для малих інтенсивностей (I_1, I_2, I_3, I_4) при $T > 100^\circ\text{C}$ енергія активації стаціонарної фотопровідності у As_2S_3 складає приблизно $0,6 \text{ eV}$.

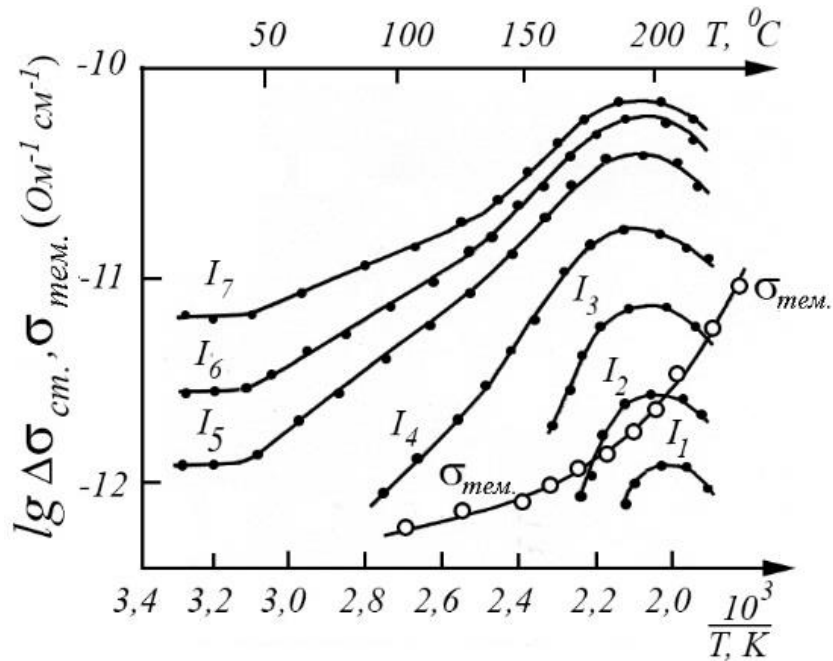


Рис. 2.9. Температурна залежність темної ($\Delta\sigma_{\text{тем}}$) і стаціонарної ($\Delta\sigma_{\text{ст}}$) фотопровідності As_2S_3 ($\omega = 290$ Гц), яка вимірювалась при різних інтенсивностях збуджуючого світла ($I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5 < I_6 < I_7$).

Таким чином, при відповідних зменшеннях інтенсивності збуджуючого світла енергія активації стаціонарної провідності зростає приблизно у два рази (відмітимо, що область температур, в якій це має місце, співпадає з областю, в якій нахил ЛАХ складає 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 сильної, 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 змінюється, а для малих інтенсивностях I_3 і I_4 термічне гасіння фотопровідності супроводжується збільшенням нахилу ЛАХ до одиниці (Рис. 2.8).

Порівняння температурних залежностей стаціонарної фотопровідності і коефіцієнту поглинання при $h\nu = 1,96 \text{ eV}$ (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 , так що з підвищенням вмісту сірки у зразках, максимум зміщується в область більш низьких температур розм'якшення T_g : наприклад, в $As_{20}S_{80}$ він лежить на $120 \div 130^\circ\text{C}$.

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

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

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

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 $\tau \approx I^{-\varphi} t^\delta$.

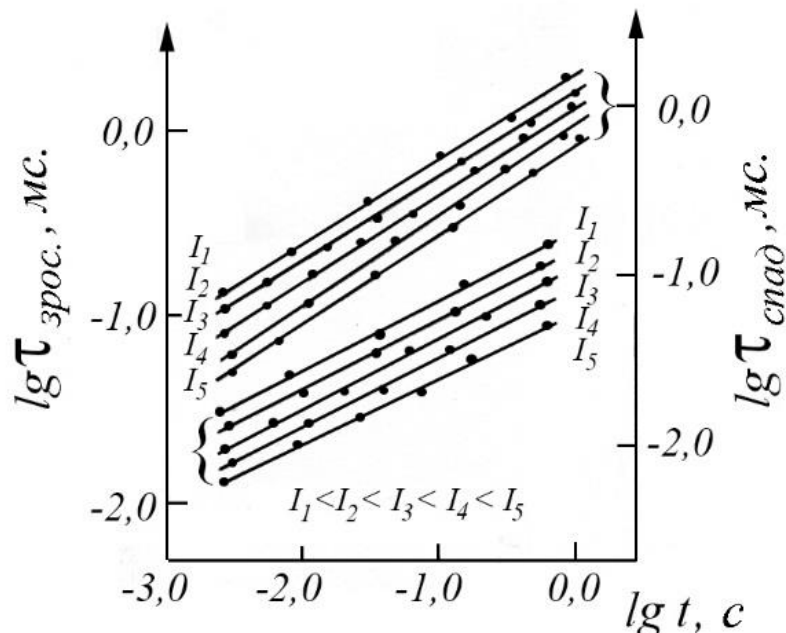


Рис. 2.10. Залежності часу релаксації зростання ($\tau_{зрост}$) і спаду ($\tau_{спад}$) фотопровідності, які визначаються з рівнянь (2.19) і (2.20) при різних інтенсивностях випромінення з $\lambda = 632,8$ нм для As_2S_3 при $T \approx 55^\circ C$ та $\omega = 290$ Гц.

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

Величини φ і δ залежать від температури. Зі зростанням температури від 40 до $160^\circ C$ δ 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 $\tau_{\text{зрост}}$ не залежить від температури, а процес згасання фотоструму має більш складний характер. При низьких температурах ($T \leq 100^\circ\text{C}$ для As_2S_3) $\tau_{\text{спад}}$ практично не залежить від температури, та досягає максимуму при $T=180^\circ\text{C}$, а при подальшому збільшенні температури зменшується (Рис. 2.11).

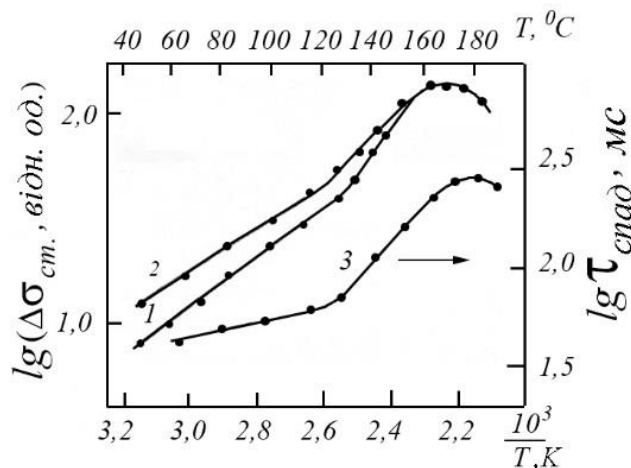


Рис. 2.11. Температурна залежність $\Delta\sigma_{\text{ст}}$ (криві 1, 2) і $\tau_{\text{спад}}$, що визначається за формулою (2.20) (крива 3): 1, 3 – зразок As_2S_3 який перед кожним вимірюванням відпалюють при $T \approx 180^\circ\text{C}$ у продовж 15 хв.; 2 – зразок As_2S_3 що освітлюється світлом He-Ne лазера при $T=140^\circ\text{C}$ протягом 15 хв. ($\omega = 290$ Гц).

З рисунків 2.9 и 2.11 помітна кореляція температурної залежності часу релаксації спаду $\tau_{\text{спад}}$ і стаціонарної фотопровідності $\Delta\sigma_{\text{ст}}$. Дійсно, при низьких температурах як $\Delta\sigma_{\text{ст}}$ так і $\tau_{\text{спад}}$ залежать від температури, а при $T > 100^\circ\text{C}$ обидві

величини зростають та досягають максимуму при $T = T_g$, а при подальшому підвищенні температури зменшуються.

Існує також деяка кореляція між залежностями $\Delta\sigma(I)$ і $\tau_{\text{спад}}(I)$. Так, нахил ЛАХ ($\Delta\sigma_{\text{ст}} \sim I^\beta$) і показник ступеня φ ($\tau \sim I^{-\varphi}$) найбільш сильно змінюються при $T \approx 110$ °С, причому при $T > 110$ °С 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 досліджуваній нами 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 моделями відомими з фізики напівпровідників [131–134]. Закономірності подібного роду спостерігались і у інших широкозонних високоомних напівпровідників [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 ХСН. В першу чергу до таких специфічних особливостей відносяться:

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

2. Своєрідність процесу довгочасної релаксації (спаду) фотопровідності: час релаксації $\tau_{\text{спад}}$ зростає за мірою зростання температури. Цей факт свідчить про зменшення швидкості рекомбінації з підвищенням температури, що раніш у інших напівпровідниках не спостерігалась, але існують теоретичні моделі довгочасних релаксацій провідності [142, 143], що прогнозують зменшення $\tau_{\text{спад}}$ за мірою збільшення температури.

3. У випадку слабкої фотовідповіді ($\Delta\sigma < \Delta\sigma_{\text{тем}}$) фотострум активаційно зростає з температурою, хоча всі відомі нам теоретичні моделі, у випадку слабкої фотовідповіді, прогнозують зменшення фотоструму з температурою. Слід підкреслити незвичайність цього явища, так як навіть у близьких по властивостям матеріалах складу *As-Se* у області слабкої фотовідповіді спостерігалась 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 . Масимум температурної залежності стаціонарної фотопровідності, положення якого не залежить від темпу генерації рівноважних носіїв, але може бути зумовлений конкуренцією процесів генерації і рекомбінації, як це зазвичай

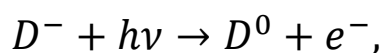
передбачається, і на наш погляд, він пов'язаний зі зміною у ядерній підсистемі скла [86].

Спочатку розглянемо три перших особливості фотоелектричних властивостей $As-S$, як буде показано нижче, вони 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 центру доволі успішно використовувалась, наприклад, для пояснення, 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 реакції



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



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

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



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

Зараз опишімо 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 ВЗ несуттєвий, під дією світла відбувається наступні електронні переходи:



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

$$\frac{\partial p}{\partial t} = IqN_+ - p\gamma_{e^+}^- N_-, \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = p\gamma_{e^+}^- N_- + IqN_+ - bN_0^2, \quad (2.28)$$

де q – переріз реакції (2.21), $\gamma_{e^+}^-$ – 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

$$n + N_- = p + N_+, \quad (2.29)$$

де n – концентрація вільних електронів, p – концентрація вільних дірок.

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

$$N_+ = N_-. \quad (2.30)$$

Тому за стаціонарних умов з рівняння (2.27) отримаємо:

$$p = \frac{I \cdot q}{\gamma_{e^+}^-}. \quad (2.31)$$

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 $\tau_{\text{спад}}$ повинна слабо залежить від інтенсивності збуджуючого світла, що і спостерігалось нами

експериментально. Відмітимо, що аналогічні результати отримуються при низьких температурах (термічний викид дірок в ВЗ малий) і в цьому випадку, коли рекомбінація здійснюється в результаті прямого захоплення дірок на D^0 центри.

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



В цьому випадку стаціонарна концентрація фотодірок описується рівнянням

$$p(T) = \frac{W_0 N_0(T)}{\gamma_{e^+}^- N_-}, \quad (2.33)$$

де $W_0 = N_V \gamma_{e^+}^- \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ – частота термічних викидів дірок з D^0 центрів у ВЗ, N_V – ефективна густина станів в ВЗ на краю рухливості, E_{V_0} – енергія активації для термічних викидів дірок з акцепторного рівня D^0 центру у ВЗ. (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 рівняння:

$$bN_0^2 = IqN_+ \quad (2.34)$$

і слабо залежить від температури. Тому енергія активації фотопровідності практично співпадає з E_{V_0} , 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

$$p\gamma_{e^+}^0 N_0 = IqN_+, \quad (2.35)$$

де $\gamma_{e^+}^0$ – коефіцієнт захоплення дірок на D^0 центри.

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

$$p = \sqrt{\frac{W_0}{\gamma_{e^+}^- \gamma_{e^+}^0}} Iq \sim \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{2kT}\right). \quad (2.36)$$

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

$$p\gamma_{e^+}^0 N_0 > bN_-^2. \quad (2.37)$$

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

$$W_0 > \frac{\gamma_{e^+}^-}{\gamma_{e^+}^0} bN_-^2. \quad (2.38)$$

Концентрація D^- центрів N_- зменшується в міру збільшення інтенсивності збуджуючого світла. Тому з нерівності (2.38) походить, що при більш низьких інтенсивностях визначальною 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, та спостерігалась нами експериментально.

Покажемо тепер, що зміна каналу рекомбінації при довгочасних релаксаціях фотопровідності пояснює і підвищення мінімального часу релаксації $\tau_{\text{спад}}$ з температурою. У роботі [87] було показано, що час встановлення квазірівноваги між захопленням дірок на D^- центри та викидом їх з D^0 центрів в ВЗ набагато менший 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:

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

Якщо при цьому $N_-(t) \gg N_0(t)$, то миттєвий час релаксації $\tau_{\text{спад}}$ буде задаватися виразом:

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

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],
 $f = \frac{W_0 \gamma_{e^+}^0}{\gamma_{e^+}^- \cdot N_-} \sim \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ і за рахунок величини W_0 яка сильно
(експоненціально) залежить від температури. Таким чином,
температурна залежність величини $\tau_{\text{спад}}$ визначається
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),

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

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 довгочасні релаксації
провідності означаються 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 ДРП
зазначається тунельною рекомбінацією, то миттєвий час релаксації
може зростати зі зростанням температури, так як в цьому випадку

$$\tau_{\text{спад}}(t) = [bN_0(T)]^{-1}, \quad (2.42)$$

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

Покажемо тепер, що у процесі ДРП дійсно може мати місце
зміна каналу рекомбінації. Справді, за 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 можливо побачити 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 певної міри аналогічно інтенсивності збуджуючого світла у стаціонарних умовах, оскільки зменшення концентрації вільних носіїв приводить до того, що концентрація нейтральних центрів означається тунельною реакцією, а не прямим захоплення носіїв.

Така інтерпретація збільшення $\tau_{\text{спад}}(T)$ з ростом температури підтверджується тою обставиною, що ріст $\tau_{\text{спад}}(T)$ 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 $\tau_{\text{спад}}$ з температурою пояснюються 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.

Третьою характерною особливістю фотоелектричних властивостей у системі $As-S$ є активаційне зростання фотоструму з температурою у випадку слабкої фотовідповіді, яку 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 буде тунельний перехід $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ між нерівноважними і рівноважними D^0 центрами. (Відомо [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 чином:

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

де G – швидкість фотогенерації, U – енергія активації тунельної рекомбінації (2.6), ϑ – енергія активації стрибка з одного центра на інший. Слід відзначити, що за рахунок сильної електрон-фононної взаємодії на D центрах тунельний перехід електрона в реакції (2.6) супроводжується зміною у ядерній підсистемі. Процеси у ядерній підсистемі можуть відбуватися тунельно, при низьких

температурах і активаційно, при підвищених температурах [293, 320, 323].

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

$$\Delta\sigma \sim \Delta p = \frac{W_0 \Delta N_0(T)}{\gamma_{e^+} N_-} \sim \exp\left(\frac{U + 2\vartheta - 2E_{V_0}}{2kT}\right). \quad (2.44)$$

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 , що визначена нами на основі електричних вимірювань (розділ 2.1), складає $0,7 \div 0,8$ eV. Значення E_{V_0} , яке у випадку сильної фотовідповіді дорівнює енергії активації фотопровідності при тунельній рекомбінації, вдвічі більше цієї енергії при прямій рекомбінації і складає $0,6$ eV для As_2S_3 та $0,8$ eV для $As_{20}S_{80}$. Тому фотопровідність може термічно активуватись і при слабкій фотовідповіді, якщо $2E_{V_0} > U + 2\vartheta$.

Така нерівність виконується у досліджених нами зразках, оскільки $2E_{V_0} - U \approx 0,5 \div 0,8$ eV, а величина ϑ , складає $0,05 \div 0,1$ eV. Більш точне визначення ϑ складно, оскільки у досліджуваній області температур ця величина порядку kT . (Відмітимо, що розподіл рівнів D центрів по енергіям також складає декілька сотих електронівольту).

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 зразків нашого складу і не залежить від інтенсивності збуджуючого світла, та може бути зумовлений 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 по закону:

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

де Φ 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 виходить з (2.43) і (2.44), а у (2.43) необхідно врахувати, що в нашому випадку $G = IqN_-$, тоді фотопровідність спадає по закону:

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

Звідси видно, що енергія дефектоутворення дорівнює сумі двох експериментально визначених величин Φ і $E_T = W - \Phi$, де E_T – енергія термічного гасіння фотопровідності на ділянці спаду. Величина E_T приблизно дорівнює $0,3 \div 0,5$ eB, тому $W \approx 0,6 \div$

0,8 eV, що приблизно співпадає з енергією коефіцієнту поглинання у високотемпературній області. Точне визначення величини E_T , а, отже, і W ускладнено, оскільки при $T > T_g$ матеріал втрачає свої пружні властивості. Тім не менш, проведена нами оцінка величини W на основі результатів фотоелектричних і оптичних вимірювань при температурах, достатніх для ефективного дефектоутворення, є 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 зауважити, 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, між рівнями яких, саме посередині, і розташовано рівень Фермі. У протилежному випадку при створенні дефектів тільки одного знаку, суттєво змінювалась би енергія активації темної електропровідності. Отже, енергія створення D центрів у системі $As-S$ складає $0,6 \div 0,9$ eV.

2.2.4. Стрибкова фотопровідність у зразках складу $As-S$ із надлишком сірки.

Як показали результати наших вимірювань, з порушенням стехіометрії сполуки у бік надлишку сірки стаціонарна фотопровідність зменшується і у області температур менших за $80^\circ C$ збільшується розходження в її значеннях при

вимірюванні на постійному і змінному струмі (Рис. 2.12). За цією областю фотопровідність зростає з мірою підвищення температури з енергією активації $0,3 \div 0,4 \text{ eV}$ в залежності від відсоткового складу сірки та проходить через високотемпературний максимум. Положення високотемпературного максимуму визначається температурою розм'якшення матеріалу (T_g) і зміщується у бік низьких температур при зростанні надлишку сірки. Як і у склі трисульфїду миш'яку, цей максимум зумовлений теромостимульованим створенням власних дефектів.

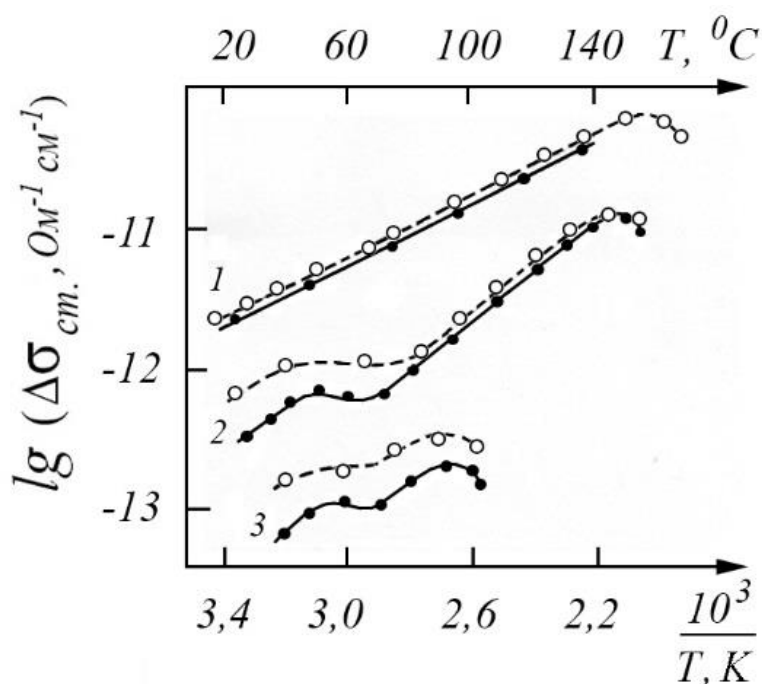


Рис. 2.12. Температурна залежність фотопровідності статичної (суцільна крива) і динамічної (штрихова крива) ($\omega = 500 \text{ Гц}$): 1 – As_2S_3 ; 2 – $\text{As}_{25}\text{S}_{75}$; 3 – $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$.

При дослідженні фотопровідність збуджувалась світлом He-Ne лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) з інтенсивністю, яка недостатня для

ефективного протікання фотохімічних реакцій [144]. Коефіцієнт поглинання світла цієї довжини хвилі, у області $T > T_g$, слабо залежить від температури і величина його мала ($\alpha \approx 1 \text{ см}^{-1}$) (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). На нашу думку, цим станам, як і у склі трисульфиду миш'яку, відповідають рівні заряджених D центрів, концентрації яких слабо залежить від температури. Однак механізм генерації у зразках з високим, у порівнянні зі стехіометричним, складом сірки, мабуть, трохи інший. Оскільки у таких зразках ширина забороненої зони більше, ніж у склі трисульфиду миш'яку (наприклад, для $As_{20}S_{80}$; $E_g \sim 2,6 \text{ eV}$), енергії світла лазера не вистачає для переходу носіїв з глибоких центрів у делокалізовані стани ДЗ. 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, коли динамічна фотопровідність перевищує статичну (Рис. 2.12).

Як видно з Рис. 2.12, різниця між динамічною і статичною фотопровідностями найбільш яскраво проявляється у області низьких температур, в якій термічний викид носіїв утруднений. Наприклад, для матеріалів складу $As_{25}S_{75}$ при низьких температурах різниця між статичною і динамічною фотопровідностями ($\omega = 500 \text{ Гц}$) 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 охолоджувалися 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].

Збільшення концентрації дефектів грає двояку роль: з одного боку, зменшення часу життя нерівноважних носіїв у ДЗ, 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 збільшення концентрації дефектів у зразку.

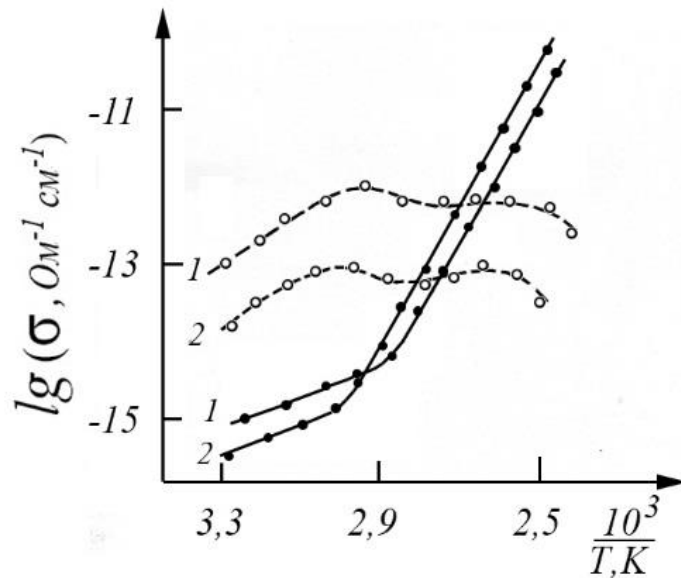


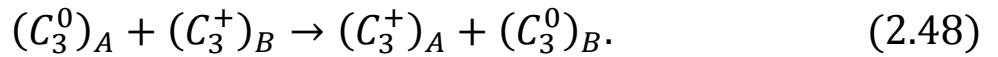
Рис. 2.13. Залежності провідності (суцільна крива) і фотопровідності (штрихова) від температури для $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, які виміряні на постійному струмові: 1 – без попередньої температурної обробки; 2 – після загартування від $T \approx 120^\circ\text{C}$.

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

$$\Delta\sigma = e\mu_{hop}\Delta N_0 + e\mu_{e^+} \cdot \Delta p, \quad (2.47)$$

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_{e^+} – 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



Температурна залежність зонної провідності відрізняється від температурної залежності стрибкової фотопровідності. При низьких температурах стрибкова фотопровідність зростає з малою енергією активації, яка характеризує протікання 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 з підвищенням температури. Отже, температурні залежності стрибкової і зонної фотопровідностей повинні мати вид, який показано 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.

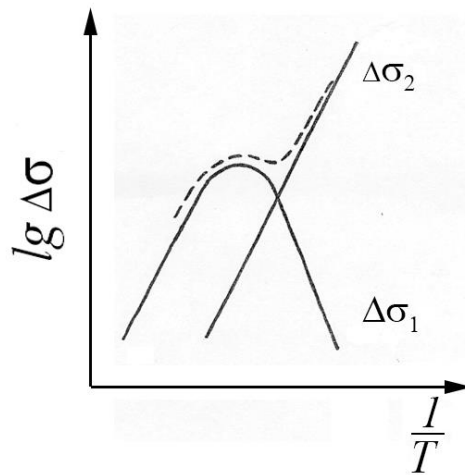


Рис. 2.14. Температурна залежність фотопровідності по локалізованим (стрибкова $\Delta\sigma_1$) і по нелокалізованим (зонна $\Delta\sigma_2$) станам. Пунктирна крива – результуюча залежність фотопровідності від температури. Наші дослідження показали, що для зразків системи *As-S* з надлишком сірки дійсно з'являється максимум температурної залежності фотопровідності. Цей максимум розташовано у області приблизно 60°C (Рис. 2.12, суцільна крива). Про те, що поява цього максимуму дійсно пов'язана з конкуренцією різних механізмів переносу фотоносіїв, на наш погляд, свідчить, той факт, що підвищення частоти прикладеної напруги (а, як наслідок, – підвищення стрибкової складової динамічної фотопровідності) приводить до того, що на температурній залежності фотопровідності замість максимуму 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 збуджуючого світла 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.

У області температур, в якій енергія активації стаціонарної фотопровідності залежить від інтенсивності збуджуючого світла, нами спостерігалось підвищення миттєвого часу релаксації провідності $\tau_{\text{спад}}$ (спад) з підвищенням температури (Рис. 2.11). Нами показано, що таке аномальне підвищення $\tau_{\text{спад}}(T)$ також пояснюється зміною каналу рекомбінації у тому випадку, коли у стаціонарних умовах основним каналом рекомбінації було пряме захоплення нерівноважних носіїв (дірок), а ДРП пов'язані з тунельною реакцією.

Відмітимо, що існують різні точки зору відносно природи ДРП у ХСН. Розроблені теоретичні моделі, в основному, можна поділити на дві підгрупи. До однієї з них відноситься модель, яка пов'язує ДРП з наявністю у склоподібних напівпровідниках флуктуаційних внутрішніх полів, які проводять просторове розділення носіїв різного знаку [146, 147]. Друга група включає до себе моделі, що пояснюють довгочасні 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 різних моделях різна [142]. Використання такої методики сумнівне, бо різні помилки експериментів спотворюють отримання однозначних результатів, так як методика фактично пропонує вимірювання другої похідної за часом від залишкової провідності. У зв'язку з цим нами пропонується методика, яка заснована на дослідженні температурної залежності $\tau_{\text{спад}}$ (першої похідної за часом від залишкової провідності) [86].

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

Таким чином, експериментально показано, що у системах $As-S$ довгочасові релаксації провідності зумовлені малою швидкістю міжцентрової тунельної рекомбінації (2.6), та (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 визначити величину $E_{V_0} - \frac{U}{2} \approx 0,2 \div 0,4 \text{ eV}$, що співмірна зі значенням величин E_{V_0} і U , які вже відомі, а дослідження такої температурної залежності при $T > T_g$ дозволяє визначити енергію дефектоутворення, яка складає $0,6 \div 0,8 \text{ eV}$. 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 відновитися знову: стійкими дефектами будуть ізольовані обірвані зв'язки або кінці ланцюгів сірки). Якщо такі дефекти мають негативну ефективну двоелектронну енергію, то при переході електрону з одного зв'язку на інший 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 $S - S$ ($E_b = 4 \text{ eV}$) [148], а $U = 0,7 \div 0,8 \text{ eV}$. Тому енергія утворення такого дефекту складає $1,5 \text{ eV}$, 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 матеріалах. 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 електронівольт.

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, які приводять до зміни їх фізико-хімічних властивостей [70–73, 81, 150–161], найбільшу увагу привертають до себе моделі (особливо для монолітних ХСН), у яких таке фотоіндуковане перетворення пов'язують з захопленням генерованих світлом

нерівноважних носіїв дефектами у заряджених станах [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 і фотоелектричні властивості цих матеріалів.

Тому у даному розділі нами спочатку проведені дослідження по впливу фотоструктурних перетворень у монолітних зразках As_2S_3 на їх фотоелектричні властивості, а потім, на основі отриманих результатів, обговорюються можливі механізми фотоструктурованих перетворень в цих сполуках. В якості джерела випромінювання, яке викликає фотоструктуровані перетворення у As_2S_3 , ми використовували He-Ne лазер або ксенонову лампу. Експонування зразків проводили при 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 ($0,07\div 0,15 \text{ Вт/см}^2$) 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 $0,08\div 0,1 \text{ Вт/см}^2$ і температурі $110\div 120^{\circ}\text{C}$, причому при більш високій температурі та опроміненні спостерігалось більше зростання стаціонарної фотопровідності. Час відновлення вихідного стану зразка залежить від температури, при якій він зберігається. Таке збереження при кімнатній температурі протягом тижня не приводить до помітного зменшення $\Delta\sigma_{\text{ст}}$, 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 $180\div 200^{\circ}\text{C}$ протягом $15\div 20$ хвилин.

Підвищення стаціонарної фотопровідності після опромінення зразка супроводжувалось зменшення часу релаксації фотоструму (Рис. 2.15). Зміна кінетики релаксації фотоструму і рівня стаціонарної фотопровідності для зразка трисульфиду миш'яку, опроміненого у різних термооптичних режимах, показана на Рис. 2.16. Вимірювання проводилися при температурі 55°C .

Вимірювання оптичних параметрів зразків показало, що опромінення відпалених зразків світлом з енергією фотонів, яка

менша оптичної ширини 33 при підвищеній температурі та наступне швидке охолодження приводило до того, що у експонованому зразку край фундаментального поглинання зміщується у короткохвильовий бік (відносно 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 також у роботі [77].

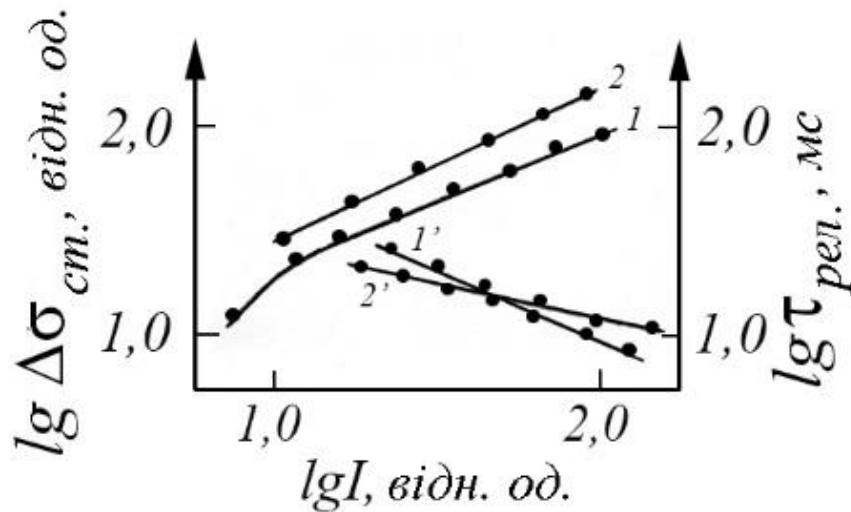


Рис. 2.15. Залежність $\Delta \sigma_{\text{ст}}$ (криві 1, 2) і $\tau_{\text{релакс}}$ (криві 1', 2') від інтенсивності збуджуючого світла: 1, 1' – зразок відпалено при 180°C протягом 15 хв.; 2, 2' – експоновано випроміненням з $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ при 150°C протягом 15 хв.; $\omega = 290 \text{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

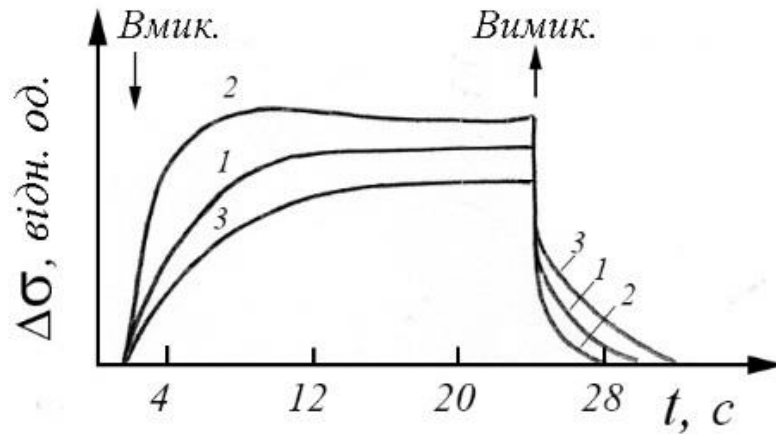


Рис. 2.16. Кінетика фотоструму для As_2S_3 при $T=55^\circ C$ і $\omega=290$ Гц: 1 – зразок, відпалений при $180^\circ C$ протягом 15 хв; 2 – експонований випроміненням He-Ne лазера при $160^\circ C$ протягом 15 хв. ($I = 0,15$ Вт/см²); 3 – експонований випроміненням Хе лампи при $20^\circ C$ протягом 7 годин (потужність лампи ~ 500 Вт).

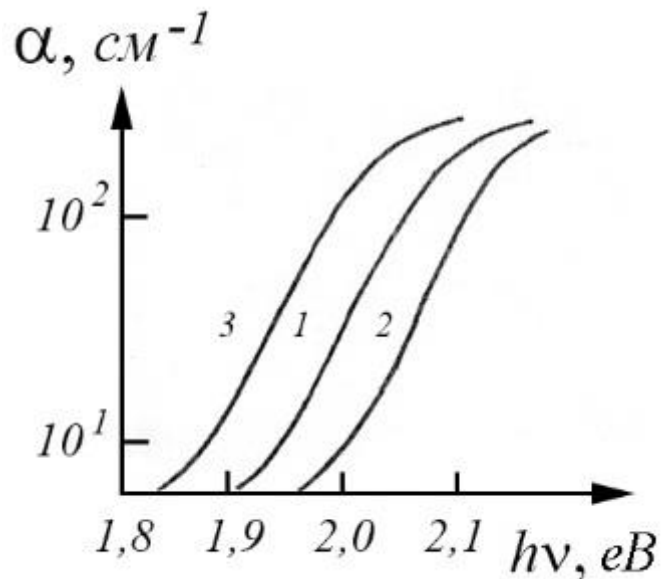


Рис. 2.17. Край власного поглинання As_2S_3 , після відпалу при $180^\circ C$ та виміряні при $55^\circ C$ при експонуванні: 1 – He-Ne лазер при $160^\circ C$; 2 – He-Ne лазер при $20^\circ C$; 3 – Хе-лампа при $20^\circ C$.

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 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 те, що цей процес потребує $0,6 \div 0,8$ eV, 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 зрушення краю власного поглинання у довгохвильову частину спектру, тобто фотопотемнення, і відповідне підвищення 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 після експонування зразків у обох описаних вище режимах запису.

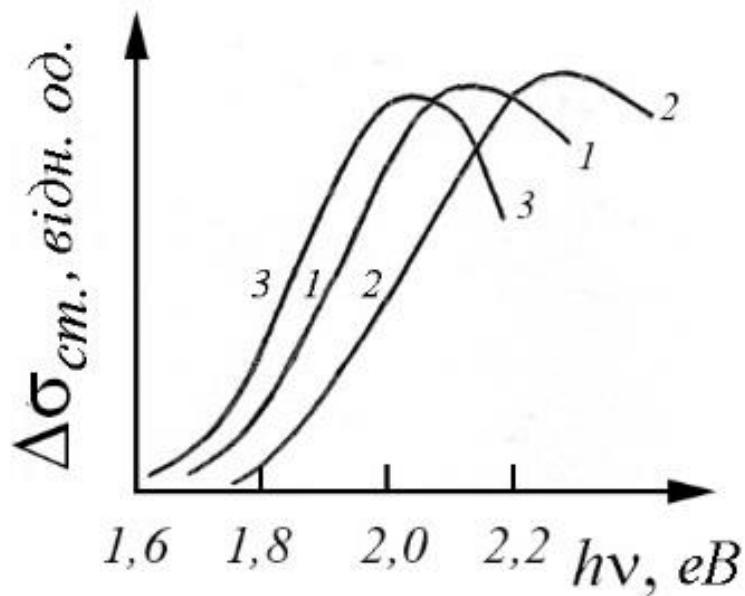


Рис. 2.18. Спектральні залежності стаціонарної фотопровідності As_2S_3 : 1 – для неекспонованого зразка; 2 – цього ж зразка експонованого опроміненням He-Ne лазера при $160^\circ C$ у описаних вище режимах; 3 – опроміненого світлом Хе лампи при $20^\circ C$.

Спектральна залежність фоточутливості неекспонованого зразка (крива 1) мала максимум при $h\nu \sim 2,1 \text{ eV}$, що відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha \approx 60 \text{ см}^{-1}$. Слід зауважити, що полого 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 $h\nu$, а після опромінення світлом He-Ne лазера при температурі $170^\circ C$ він зсувається у бік великих значень $h\nu$ через відповідну зміну $\alpha(h\nu)$ (Рис. 2.18).

Привертає до себе увагу поведінка короткохвильового участку спектральної залежності фотопровідності після опромінення зразка власним світлом (Рис. 2.18). У цьому випадку за максимумом має місце не полого 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 нерозкладеного світла Хе лампи поблизу поверхні. Таке збільшення поверхневої рекомбінації може бути зумовлено двома чинниками – захопленням носіїв на центри рекомбінації або фотохімічними реакціями на поверхні. На наш погляд, при низьких температурах опромінення, 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 окисненням [156]).

Перейдемо до аналізу причин, які викликають фотопросвітлення і фотопотемнення в матеріалах системи $As-S$. В даний час у літературі обговорюються два можливих механізми фотопотемнення. Один з них пояснює фотопотемнення збільшенням концентрації D центрів внаслідок автолокалізації екситонів [162]. Другий – пов'язує фотопотемнення з перезарядкою глибоких центрів під дією світла [163]. Результати наших експериментів по термічному відпалу фотопотемненого стану дозволяють віддати перевагу другому механізму. Справді, якщо фотопотемнення пов'язано з перезарядкою глибоких центрів, тобто

виникнення D^0 центрів в результаті захоплення на D^+ і D^- центри електронів і дірок, то відновлення вихідного стану зразку (стирання оптичного запису) при нагріві буде відбуватись, в основному, за рахунок процесу $D^0 \rightarrow D^- + e^+$, так як з D^0 центру швидше всього відбувається викид дірки, ніж електрона (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 $0,6 \div 0,8$ eV 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, які викликають термічний розвал екситонів, про це свідчить той факт, що фотолюмінесценція, яка зумовлена захопленням екситонів на D центри [130], у наших умовах була відсутня, так як була практично повністю загашена вже при температурі рідкого азоту. (Є ряд даних на користь того, що при низьких температурах фотопотемнення зумовлено автолокалізацією екситонів [162], але в наших умовах механізм фотопотемнення інший).

В умовах нашого експерименту фото потемнення, викликане заповненням глибоких центрів з сильною електрон-фононою взаємодією, безпосередньо свідчить той факт, що центри, у яких термічна глибина залягання складає всього $0,6 \div 0,8$ eV, відповідальні за оптичні переходи з енергією, яка приблизно дорівнює 1,95 eV. 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 розмежування між процесами перезарядки та фотохімічними реакціями, так, внаслідок захоплення дірки на D^- центри, буде змінюватися кількість хімічних зав'язків $e^+ + C_1^- \rightarrow C_3^0$. У подальшому ми, для визначеності, процеси, в результаті яких не змінюється кількість дефектів, будемо називати перезарядкою, а процеси, внаслідок яких змінюється кількість 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-фононою взаємодією.

Відносно нещодавно була запропонована модель двох адіабатичних потенціалів [73], яка пояснює процеси фотопотемнення оптичними переходами з основного стану у метастабільний, а процес фотопросвітлення – переходом з метастабільного стану до основного. Така модель є коректною, якщо припустити, що 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, які відбуваються під дією світла в матеріалах системи $As-S$.

2.3.2. Особливості ефекту фотоприсвітлення у склоподібному As_2S_3 .

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

Нами виявлено, що ефект фотоприсвітлення 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, як правило, в більшості експериментів ця умова 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):

$$p(z) = \frac{I(z)q}{\gamma_{e^+}^-},$$

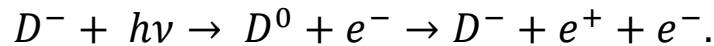
де $I(z) = I_0 \exp(-qN_+z)$, $\gamma_{e^+}^-$ – переріз захоплення дірок на D^- центри, q – переріз реакції $D^+ + h\nu \rightarrow D^0 + e^+$. Тоді густина струму є

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

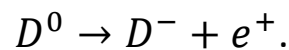
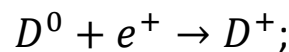
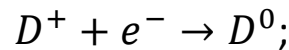
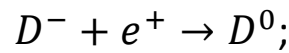
Таким чином, як випливає з (2.49) при фіксованому $q(h\nu)$ і товщині зразка L зменшення концентрації N_+ , а саме D центрів, буде приводити до збільшення фотоструму.

Розглянемо тепер випадок достатньо високих температур, коли термічний викид дірок з D^0 центрів великий ($W_0 N_0 > IqN_+$) 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 дірок з D^0 центрів більше ймовірності випромінювального захоплення електрона на D^0 центри, тобто $W_0 > n\gamma_{e^-}^0$. 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:



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



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

$$N_0 W_0 - p \gamma_{e^+}^- N_- - p \gamma_{e^+}^0 N_0 = 0, \quad (2.50)$$

$$-q N_- I(z) + N W_0 - p \gamma_{e^+}^- N_- = 0, \quad (2.51)$$

де $W_0 = N_V \gamma_{e^+}^- \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$, N_V – ефективна густина станів у ВЗ, γ_{e^+} – коефіцієнт рекомбінації вільних дірок на рівні D центру у зарядовому стані, який відповідає верхньому індексу при γ_{e^+} , 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 $\frac{N_0}{N_-}$ визначити через p з рівняння (2.50) і підставити це значення у (2.51), для концентрації вільних дірок p отримаємо:

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

Враховуючи що $W_0 N_0 > q I N_-$ і $N_- > N_0$, отримаємо $W_0 \gg q I$.
З урахуванням цієї нерівності вираз (2.52) спрощується:

$$p(z) = \sqrt{\frac{q I_0 W_0}{\gamma_{e^+}^- \gamma_{e^+}^0}} \exp\left(-\frac{q N_- L}{2}\right). \quad (2.53)$$

У виразі (2.53) враховано закон Бугера-Ламберта $I(z) = I_0 \exp(-q N_- z)$, який має місце, коли $N_0 \ll N_-$.

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

$$\Delta i = e E \mu_{e^+} \int_0^L p(z) dz = \frac{2}{q N_-} \sqrt{\frac{q I_0 W_0}{\gamma_{e^+}^- \cdot \gamma_{e^+}^0}}. \quad (2.54)$$

З формули (2.54) видно, що і у цьому випадку фотострум обернено пропорційний до концентрації дефектів N ($N_- = \frac{N}{2}$), 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, фотострум обернено пропорційний концентрації дефектів у зразку.

Нехтування дифузійним розтіканням носіїв заряду виправдано, якщо неоднорідність концентрації фотодірок у масштабі дифузійної довжини несуттєва і час рекомбінації менший часу дифузійного зміщення дірок (з урахуванням фактора

прилипання), зумовленого нерівномірністю генерації фотоносіїв, на характерну довжину неоднорідності $(qN)^{-1}$.

Перша умова описується нерівністю:

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

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

Нерівність (2.55), у нашому випадку, еквівалентна умові $qNl \ll 1$ і завжди виконується 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 $D_{\text{еф}} = D \cdot \theta$ [304], де D – коефіцієнт дифузії дірок у ВЗ ($D = \frac{kT\mu_{e^+}}{l}$), а θ – фактор прилипання ($\theta = \frac{W_0}{\gamma_{e^+} \cdot N_-}$). Ця дифузійна відстань несуттєва, якщо дірка прорекомбінує раніш, ніж вона зміститься при неоднорідності генерації $(qN)^{-1}$, що еквівалентно умові

$$\tau_{\text{рек}} < [D \cdot \theta \cdot (qN)^2]^{-1}, \quad (2.56)$$

де $\tau_{\text{рек}}$ – час рекомбінації у цьому випадку, коли переважає тунельна рекомбінація нерівноважних D центрів, дорівнює $\tau_{\text{рек}} =$

$(b \cdot N_0)^{-1}$ (Розділ 2.2). В цьому випадку $N_0 = \sqrt{\frac{IqN}{b}}$, тоді нерівність (2.56) можна переписати у вигляді

$$D \cdot \theta \cdot (qN)^2 < (IqNb)^{1/2}. \quad (2.57)$$

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

Як було показано у попередньому розділі, в тому випадку, коли рекомбінація дірок відбувається за рахунок прямого захоплення їх на D^0 центри ($e^+ + D^0 \rightarrow D^+$), такий 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 пропорційний 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.

Таким чином, зменшення поглинання, прямо пропорційно концентрації власних дефектів у матеріалі, і, отже, підвищення стаціонарного фотоструму, який при повному поглинанні світла обернено пропорційний концентрації дефектів, це означає, що в результаті фотохімічної реакції концентрація D центрів зменшується.

Для з'ясування механізму такої фотохімічної реакції нами проводилось дослідження особливостей кінетики релаксації фотопровідності, яка зумовлена дією інтенсивного опромінення, та ініціює фотохімічні реакції.

2.3.3. Вивчення нестационарної 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 $0,1 \text{ Вт/см}^2$. Фронт імпульсу світла має тривалість 10^{-3} с .

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

Як можливо побачити з Рис. 2.19, при першому освітленні спостерігається «спалаховий» характер зростання фотоструму (немонотонне зростання), який 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 декілька годин при 35°C до декілька хвилин при 110°C .

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

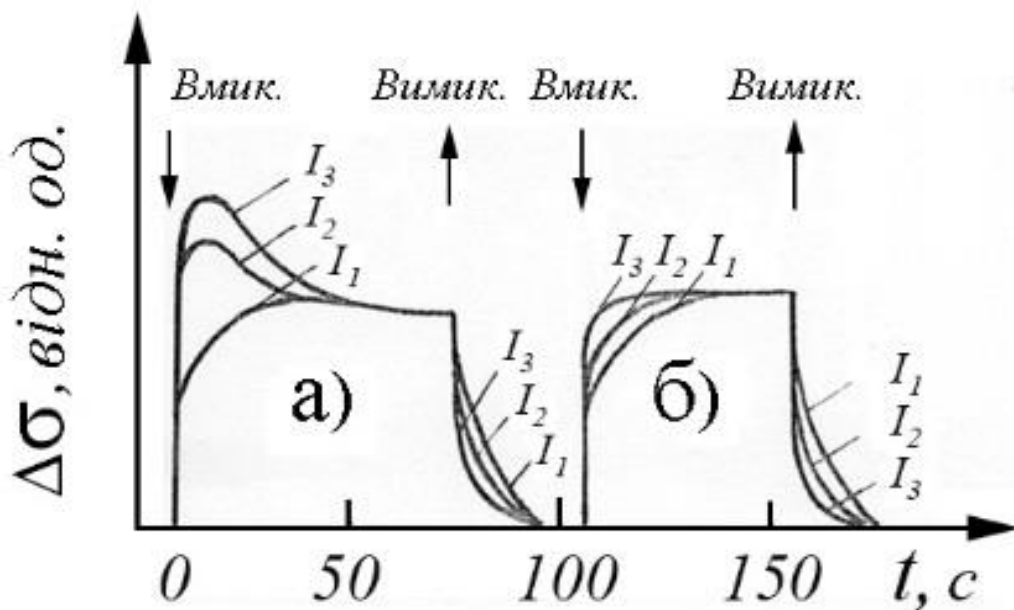


Рис. 2.19. Кінетика фотовідповіді As_2S_3 при різних інтенсивностях збуджуючого світла ($I_1 < I_2 < I_3$): а) при первинному освітленні; б) вторинному освітленні. За наявності релаксаційних процесів, пов'язаних з виникненням об'ємних просторових зарядів, повинна спостерігатись залежність динамічної фотопровідності від частоти і амплітуди вимірювальної напруги [166–168]. Однак у даному випадку, як показали наші експерименти, така залежність не спостерігається у інтервалі частот $100 \div 20000$ Гц (поки зберігається достатня чутливість схеми до фотоструму) та амплітуд до 60 В. Амплітуда фотоструму як при

постійній та при імпульсній прикладеній напрузі даної частоти повністю співпадає для, відповідно, рівних часу і фази 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 ділянка спаду на кривій релаксації фотоструму (Рис. 2.19) пов'язана з ефектом фотопотемнення, 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 $h\nu$, як це було у випадку фотопотемнення при дії на зразок інтенсивного нерозкладеного світла (Рис. 2.18). На наш погляд, ефект фотопотемнення зумовлений заповненням пасток нерівноважними носіями заряду.

Насправді, температурна залежність часу відновлення початкового стану зразка дає можливість визначити термічну глибину залягання рівней, які відповідають за стан фотопотемнення, ця величина складає $0,6 \div 0,8$ eV, яка практично співпадає з визначеною у Розділі 2.2 глибиною акцепторного рівня D^0 центрів. Таким чином, фотопотемнення зумовлено D^0 центрами, що утворюються внаслідок захоплення нерівноважних електронів і дірок на заряджені D^+ і D^- центри.

Той факт, що за оптичні переходи з енергією фотонів, яка дорівнює $1,98$ eV, відповідають центри, термічна глибина залягання

яких складає всього $0,6 \div 0,8$ eV, підтверджує гіпотезу Мотта і Стріта про сильну електрон-фононну взаємодію на D центрах. Про сильне спотворення ґратки при перезарядці D центру (тобто про велику різницю термічної і оптичної глибин D центру) свідчить той факт, що дія ГЧ опромінення у діапазоні $0,5 \div 1,8$ eV не приводить до помітної зміни характеру релаксації.

При більш високих температурах ($T > 120^\circ\text{C}$) характер зростання фотоструму стає більш складним (Рис. 2.20, крива 2). На цій кривій ділянку зростання ми пов'язуємо з фотопросвітленням зразка, оскільки вона 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 $h\nu$, як це було у випадку фотопросвітлення.

Той факт, що при даній температурі і інтенсивностях світла фотопотемнення зразка змінюється фотопросвітленням (Рис. 2.20), як ми вважаємо, свідчить про те, що процес, який приводить до фотопотемнення і фотопросвітлення, не є оберненим з мікроскопічної точки зору, як це походить з 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 велике, спостерігається ефект фотопотемнення, оскільки за цих умов зміна коефіцієнту поглинання, в основному, визначається заповненням пасток.

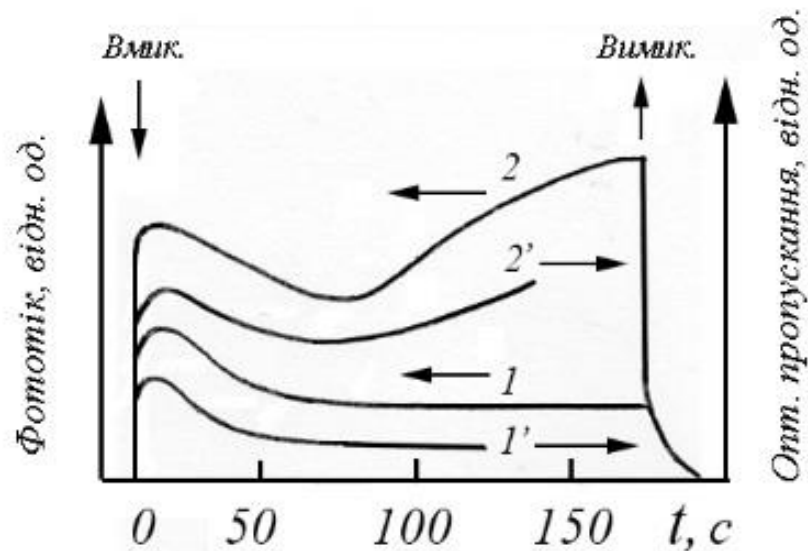


Рис. 2.20. Кінетика фотоструму (криві 1, 2) і оптичного пропускання (криві 1', 2') при збудженні зразка As_2S_3 прямокутними імпульсами світла He-Ne лазера потужністю $0,1 \text{ Вт/см}^2$ при T ($^{\circ}\text{C}$): 1,1' – 35; 2, 2' – 150.

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, які пов'язують ефект фотопотемнення і фотопросвітлення з оберненими квантовомеханічними переходами.

Особливу увагу привертає до себе поведінка миттєвого часу релаксації фотоструму $\tau_{\text{зрост}}$ (ділянка зростання) у області високих температур (більших 120°C) при опроміненні зразків скла сульфиду миш'яку інтенсивним світлом від He-Ne лазера [80] (Рис. 2.10). Було показано, що $\tau_{\text{зрост}}$ зростає за законом $\tau_{\text{зрост}} \sim t^{\gamma}$, де t – повний час релаксації до стаціонарного фотоструму. Така поведінка $\tau_{\text{зрост}}$,

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 $\tau_{\text{зрост}}$ практично не повинна залежати від часу. Тому підвищення фотоінерційності при більших інтенсивностях збуджуючого світла, зумовленого фотохімічними реакціями, які відповідають за зміну фотоелектричних властивостей. Спостерігаємо при цьому залежність $\tau_{\text{зрост}} \sim t^{\nu}$ (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, які відповідають за фотопроектлення.

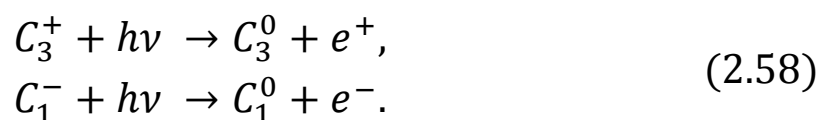
2.3.4. Обговорення результатів і пропонується модель фотохімічних перетворень у склоподібному трисульфіді миш'яку.

Показано, що ефект фотопотемнення, який викликає зростання поглинання світла у області енергій фотонів $h\nu = 1,95 \text{ eV}$, зумовлений заповненням пасток нерівноважними носіями, які є центрами з сильною електрон-фононою взаємодією, термічна глибина залягання яких складає $0,6 \div 0,8 \text{ eV}$. Співставлення з даними фотоелектричних і електричних вимірювань (Розділ 2.2) дозволяє ототожнити ці пастки з акцепторними рівнями D^0 центрів. Отже,

фотопотемнення зумовлено реакціями $e^- + D^+ \rightarrow D^0$ і $e^+ + D^- \rightarrow D^0$. Відновлення вихідного стану зразка (стирання фотопотемнення, 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, Рис. 70), викликаний зменшенням числа дефектів в результаті бінарної реакції, про що свідчить збільшення фотоінерційності при підвищенні інтенсивності світла та спостерігаємо при цьому залежність миттєвого часу релаксації (зростання) фотоструму $\tau_{\text{зрост}} \sim t^\nu$. Стирання цього ефекту відбувається при температурах, близьких до температури розм'якшення матеріалу, коли, як було показано у Розділі 2.2, ефективно йде процес термічного створення власних дефектів. Раніше 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, яка відповідає за ефект фотопросвітлення.

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



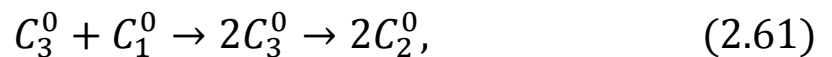
Вільні носії захоплюються на заряджені D центри, що також підвищує концентрацію D^0 центрів:



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 приводить їх у основний зарядовий стан:



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 понижуватися бар'єр для створення атомів нормальної координації з атомів які мають незвичайну конфігурацію зв'язків; іншими словами, можлива наступна послідовність реакцій:



в результаті якої, кількість власних дефектів зменшується (оптичне «залікування» дефектів), наприклад, як показано на Рис. 2.21. Таке фотостимульоване зменшення концентрації дефектів буде продовжуватись до тих пір, поки воно не буде врівноважено термічним створенням дефектів з атомів у нормальній координації зв'язків:



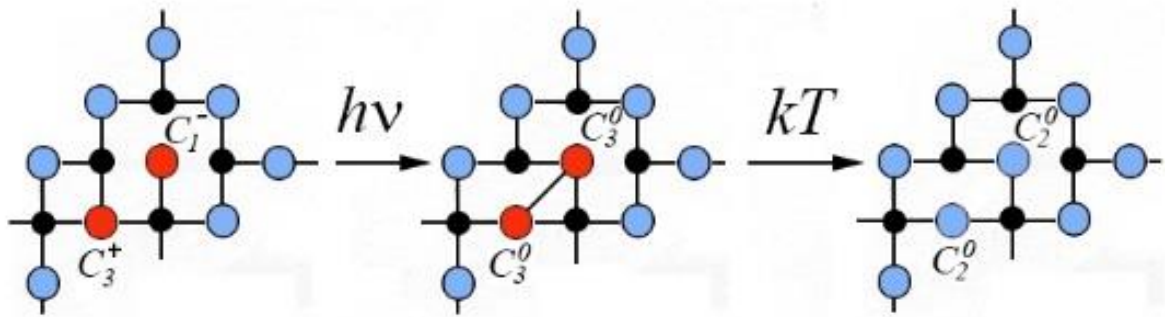
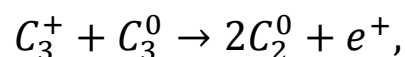


Рис. 2.21. «Залікування» власних дефектів у матеріалі під дією світла, що приводить до створення нормально-координованих атомів (●— сірка, ● — миш'як).

Слід підкреслити, що аналогічне фотостимульоване двостадійне перетворення донорно-акцепторних комплексів (2.61) спостерігалось і 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:



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 зв'язків не мають змоги створити глибокі центри, а можуть, завдякі флуктуації довжини хімічних зав'язків, і кутів між ними, створювати дрібні локалізовані стани.

Тому енергія активації такої реакції не може бути менша енергії, яка необхідна для переводу дірки зі стану C_3^+ у ВЗ, що у типових випадках складає $1,5 \text{ eV}$ (Розділ 2.2), яка більше за енергію

створення власних дефектів ($0,6 \div 0,8 \text{ eV}$ – Розділ 2.2), тому такі реакції не можуть суттєво змінити концентрацію дефектів.

З аналогічної причини концентрація дефектів не може зменшитись внаслідок реакції між негативно зарядженими і нейтральними D центрами.

Слід відмітити, що в результаті реакції між двома нейтральними D центрами можуть створюватись не атоми з нормальною координацією зав'язків, а трьохцентрові орбітально-дефіцитні зв'язки [171], які, на нашу думку, не створюють глибоких центрів у ХСН, а відповідають за наявність дрібних локалізованих станів поблизу порога рухливості. У зв'язку з тим, що утворення такого типу зв'язків складно відрізнити від нормально координованих атомів, оскільки у склі завжди мають місце флуктуації довжини хімічних зав'язків і кутів між ними, які і створюють дрібні локалізовані стани, тоді для простоти ми будемо припускати, що зменшення концентрації дефектів відбувається в результаті послідовності реакцій (2.61).

Перебудова хімічного зв'язку наближеної пари, яка у матеріалі приводить до «залікування» власних дефектів, схеми перебудови зв'язків та відповідні адіабатичні потенціали зображені відповідно на Рис. 2.21 і 2.22. На Рис. 2.22 зображені адіабатичні потенціали, які описують потенціальну енергію системи в залежності від розташування ядер: основному стану $2C_2^0$ відповідає перший адіабатичний потенціал (1), найближче розташованій парі нейтральних центрів $2C_3^0$ відповідає другий адіабатичний потенціал (2), парі заряджених дефектів $C_3^+ + C_1^-$ відповідає третій потенціал

(3). Перехід зі станів 2 і 3 до стану 1, який відповідає «залікуванню» дефектів, та обернені їм переходи відповідають утворенню дефектів. Перехід зі стану 2 до стану 3 відповідає реакції $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-$.

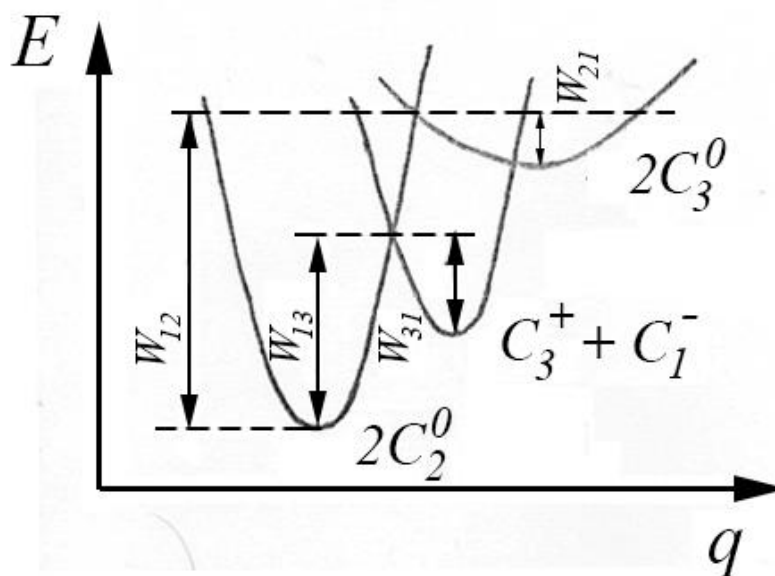


Рис. 2.22. Конфігураційно-координатна діаграма фотоструктурованих перетворень у матеріалах системи $As-S$.

У запропонованій нами моделі фотоструктурованих перетворень, враховано, що висота бар'єру для переходу зі стану 2 у стан 1 менша, ніж висота бар'єру для переходу зі стану 3 у стан 1. Саме тому, під дією світла, яке створює стани $2C_3^0$ з $C_3^+ - C_1^-$, концентрація дефектів буде зменшуватися до тої пори, поки перехід $2 \rightarrow 1$ не буде компенсовано переходами $1 \rightarrow 3$ (як видно з Рис. 2.22, бар'єр для переходу $1 \rightarrow 3$ суттєво нижче бар'єру $1 \rightarrow 2$).

Слід особливо підкреслити, що у нашому випадку дія світла не зумовлює перехід $3 \rightarrow 2$ безпосередньо, так як такий перехід

описується оптичною реакцією $C_3^+ + C_1^- + h\nu \rightarrow C_3^0 + C_1^0$, в результаті якого не виникає вільних носіїв. Однак, як було показано у Розділі 2.2, під дією світла відбувається генерація вільних носіїв 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 на Рис. 2.22 зображені адіабатичні потенціали які відповідають переходам за участю пари D центрів.

Переходи типу (2.58) можливо відобразити, якщо б на рисунку були б ураховані адіабатичні потенціали, які відповідають станам $C_3^0 + C_1^- + e^+$ і $C_3^+ + C_1^- + e^-$. Однак положення таких адіабатичних потенціалів, у принципі, не є однозначно визначеними, 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 відбуваються без участі вільних носіїв.

Останнім часом набули поширення феноменологічні моделі, в яких за допомогою конфігураційно-координатних діаграм основного і метастабільного станів атомних вузлів у ХСН розглядають як термічні, так і оптичні переходи, та шляхом співставлення з даними експерименту, визначають енергетичні бар'єри між різними станами [70, 73]. Такий підхід є коректним у випадках, коли відбувається 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 суті явища.

Підкреслимо, що навіть у тому випадку, коли вільні носії мають приблизно однакову енергію та більш або менш точно визначені положення відповідних адіабатичних потенціалів, то 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 була описана поведінка часової залежності нестационарної фотопровідності при достатньо великих інтенсивностях збуджуючого світла і високих температур. Було показано, що після вмикання збуджуючого світла ділянка спаду фотопровідності змінюється участком росту при даній температурі, інтенсивності і довжині хвилі збуджуючого світла. Нами, за цих же умов, проводились одночасні вимірювання і коефіцієнту поглинання світла. Виявлено, що на початку, у часі, який відповідає участку спаду фотоструму, спостерігається фотопотемнення, яке потім, за часом, який відповідає участку росту фотоструму, змінюється фотопросвітленням зразка. Іншими словами, обернена залежність між фотострумом і поглинанням при опроміненні скла трисульфиду миш'яку світлом He-Ne лазера зберігається і у перехідний період зростання фотоструму до свого стаціонарного

значення. Така часова залежність коефіцієнту поглинання, на наш погляд, свідчить про те, що процеси, з мікроскопічної точки зору, не є оберненими. Відмітимо, що одночасна зміна оптичних і фотометричних властивостей показує, що, як процеси фотопросвітлення, так і процеси фотопотемнення, ініціюють вільні носії.

Після вимкнення збуджуючого світла компонента оптичного запису, яка пов'язана з фотопотемненням, зникає за час, який приблизно дорівнює залишковій провідності, а компонента, яка відповідає 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, який відповідає за стирання фотопотемнення, практично співпадає з глибиною акцепторного рівня D^0 центру ($0,6 \div 0,8 \text{ eV}$). Тому ми вважаємо, що фотопотемнення зумовлено перезарядкою D центрів (виникнення D^0 центрів під дією світла). Для того, щоб виникнення D^0 центрів приводило до фотопотемнення, необхідно, щоби переріз поглинання при $h\nu = 2,0 \text{ eV}$, яке зумовлено перезарядкою D центрів ($D^0 + h\nu \rightarrow D^- + e^+$; $D^0 + h\nu \rightarrow D^+ + e^-$) перевершувало переріз поглинання, зумовлений D^+ і D^- центрами ($D^+ + h\nu \rightarrow D^0 + e^+$; $D^- + h\nu \rightarrow D^0 + e^-$).

Таке співвідношення перерізів можливо пояснити, ґрунтуючись на результатах роботи [172]. Для центрів з сильною

електрон-фононою взаємодією край 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, які перевищують мінімальне значення, поглинання буде відбуватися, а надлишкова енергія буде передаватися іншому електрону. Залежність перерізу поглинання від енергії буде визначатися залежністю від енергії електронного матричного елемента (ймовірність) електронного переходу. Як показано у роботі [172], для p електронів максимум ймовірності переходу буде мати місце при енергії, яка приблизно у два рази перевищує найменше значення (такий максимум існує тому, що з підвищенням енергії густині станів у ДЗ зростає, а інтеграл перекриття між локалізованими і делокалізованими станами спадає).

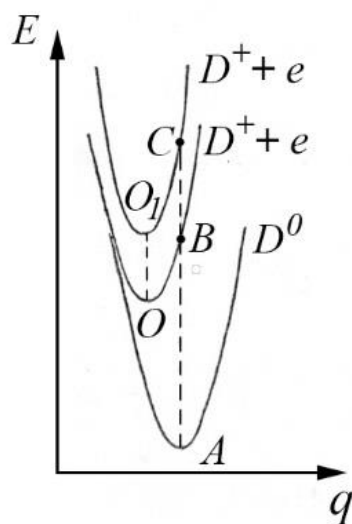


Рис. 2.23. Оптичні переходи типу «рівень-зона» за участю центру з сильною електрон-фононою взаємодією.

Тому у області енергії фотонів $h\nu \approx 1,96 \text{ eV}$ переріз поглинання за участю D центру (край розташований на $E_{V_0} + W \approx 0,6 \div 0,8 + 0,5 \div 0,6 \approx 1,1 \div 1,4 \text{ eV}$) буде перевищувати переріз поглинання за участю заряджених D центрів (край розташовано на $AO + W \approx 1,4 \div 1,5 + 0,5 \div 0,6 \approx 1,9 \div 2,1 \text{ eV}$). 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 фотопотемнення, зумовленого 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:

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

де q_0 – переріз оптичної реакції за участю D^0 центрів, $q_-(q_+)$ – перерізи реакції за участю $D^-(D^+)$ центрів, ΔN – зменшення 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 фотопотемнення стирається суттєво простіше і при менших температурах за рахунок рекомбінації нерівноважних D^0 центрів. Ефект фотопросвітлення, зумовлений зменшенням числа дефектів, стирається при більш високих температурах, та зберігається значно довше, ніж ефект фотопотемнення та, тим самим, зумовлює реверсивний запис оптичної інформації у матеріалах $As-S$.

Зауважимо, що реакція $2C_3^0 \rightarrow 2C_2^0$ буде проходити між найближчими парами D центрів, що існують у матеріалі, а також, у результаті дифузійної зустрічі D центрів. Отримані результати не дають можливості віддати перевагу одному з зазначених механізмів. Проте вкажемо, що відносні величини ефекту фотопросвітлення складають біля 10%, що приблизно співпадає з долею найближчих пар, зазначених Стрітом [173] при аналізі механізмів випромінювальної рекомбінації у ХСН.

ЧАСТИНА 3. ВИКОРИСТАННЯ ФОТОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У МІКРОСИСТЕМІ «ЯДРО CaF_2 – ОБОЛОНКА $AgBr$ », ХСН І ЛГК ДЛЯ ГОЛОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ 3D ПРОПУСКАЮЧИХ ДИФРАКЦІЙНИХ РЕШІТОК

3.1. Формування 3D 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 3D пропускаючих дифракційних решіток (елементарних пропускаючих 3D голограм) при кімнатній температурі з високою ДЕ реалізується на стадії хіміко-фотографічної обробки голограм, один з варіантів якої схематично представлений на Рис. 3.1 [59].

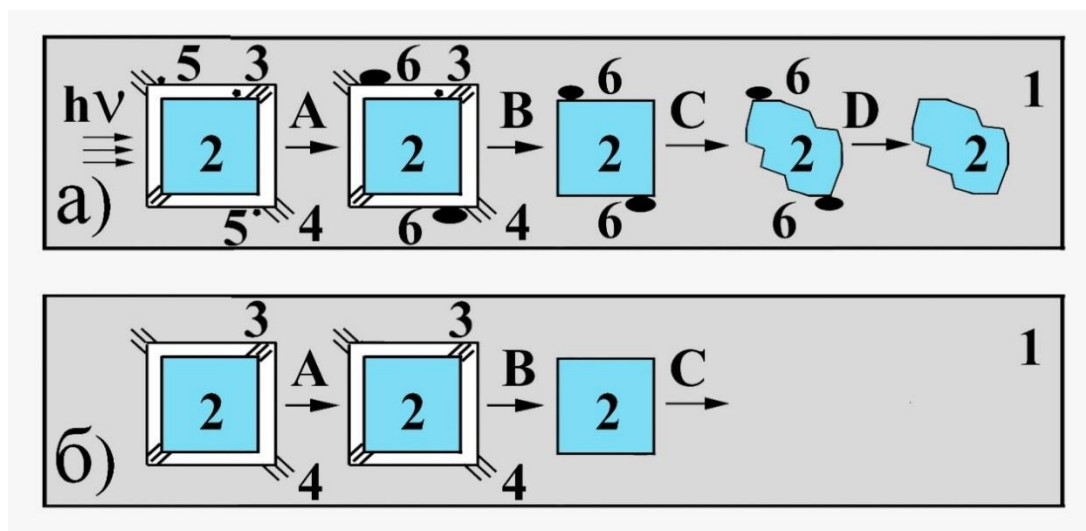


Рис. 3.1. Процеси, що відбуваються в освітлених (пучностях, ряд *a*) і неосвітлених (вузлах, ряд *б*) ділянках елементарної голограми.

На Рис. 3.1 прийнято наступні позначення:

- 1 – зв’язуюче середовище (желатин),
- 2 – ядра мікросистеми (в нашому випадку це мікрочастинки CaF_2 середнім розміром $\bar{d} \approx 0,04$ мкм);

- 3 – оболонка з $AgBr$ (товщина оболонки $\bar{d} \approx 0,005$ мкм);
- 4 – барвник, адсорбований як на зовнішній, так і на внутрішній поверхнях оболонки галогеніду срібла (3);
- 5 – центри прихованого зображення, які під дією світла виникають у галогенсрібній оболонці;
- 6 – частинки проявленого срібла.

Після експонування емульсія піддавалася таким обробкам:

Таблиця 6

Перший варіант обробки емульсії після експонування мікросистеми «ядро CaF_2 – $AgBr$ оболонка»

Послідовність обробки	Найменування операції	Результат обробки	Хімічне позначення	Час обробки при 20°C (хв.)
<i>A</i>	прояв	у $AgBr$ оболонці, що яка поглинула світло виникає частинка срібла (6)	розведений проявник Д-19	30
<i>B</i>	фіксування	відбувається розчинення оболонки $AgBr$	$Na_2S_2O_3$ тіосульфат натрію	60
<i>C</i>	розчинення	розчинення ядра CaF_2	25% $AlCl_3$	30
<i>D</i>	відбілювання срібла	розчинення частинок Ag_n	$K_3[Fe(CN)S]$ + KI	0,5÷1

Другий варіант обробки після експонування мікросистеми
«ядро CaF_2 – $AgBr$ оболонка»

Послідовність обробки	Найменування операції	Результат обробки	Хімічне позначення	Час обробки при температурі 20°C (хв.)
<i>A</i>	прояв	у $AgBr$ оболонці що поглинуло світло виникає частинка срібла (б)	розведений проявник Д-19	30
<i>C</i>	розчинення	розчинення ядра CaF_2	25% $AlCl_3$	30
<i>B</i>	фіксування	відбувається розчинення оболонки $AgBr$	$Na_2S_2O_3$ тіосульфат натрію	60
<i>D</i>	відбілювання срібла	розчинення частинок Ag_n	$K_3[Fe(CN)S]$ + KI	0,5÷1

Як показали проведені дослідження (таблиця 6), можна підібрати такі умови обробки, при яких швидкості розчинення мікрокристалів CaF_2 з частинками срібла більша за розчинення CaF_2 без срібла. 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 *a*);

Крім того можливий і інший варіант (Таблиця 7) обробки голограм [59], при якому мікрочастинки CaF_2 розчиняються переважно в освітлених місцях голограми і частково зберігаються в неосвітлених. При цьому стадію обробки емульсії в 10% розчині $AlCl_3$ необхідно проводити відразу після проявлення експонованої емульсії [62], так як в неосвітлених місцях оболонка перешкоджає проникненню розчину $AlCl_3$ до ядра і ядра не розчиняються. В освітлених же місцях після проявлення оболонка, в результаті утворених в ній частинок срібла, порушена, і розчин $AlCl_3$ 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.

Емульсія з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » запропонована для запису елементарних пропускаючих 3D голограм та відрізняється наступними властивостями:

1. Світлочутливість зазначеної емульсії така ж, як і в разі галогенсрібних фотоматеріалів.
2. Емульсія може бути сенсibiliзована до різних ділянок спектра.
3. ДЕ елементарних пропускаючих 3D голограм досягає 65%, та свідчить про значну за величиною фазову складову в

zareєстрованій голограмі, яка зумовлена відмінністю в показниках заломлення CaF_2 і зв'язуючого.

4. ДЕ записаних голограм істотно залежить від речовини зв'язуючого і, зокрема, від желатину, який використовується при синтезі, оскільки різні сорти желатину відрізняються показником заломлення (n), який істотно залежить від вмісту вологи в желатині. Оскільки показник заломлення CaF_2 – величина стала, 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 доданків, прозорих для видимого світла.

Таким чином, в отриманих шарах вдається зберегти світлочутливість галогенсрібних шарів та здійснювати фазовий запис голограми. Абсолютно зрозуміло, 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-сенсibilізаторів – до підвищення чутливості шару до різних областей спектру.

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

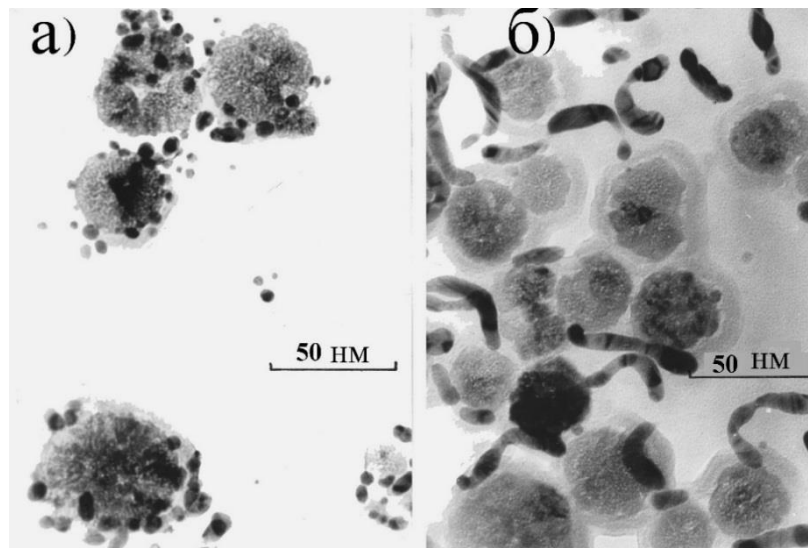


Рис. 3.2. Мікрофотографії проявлених особливо дрібнозернистих емульсій: *а)* – гетерофазної системи; *б)* – системи яка отримана механічним змішуванням особливо дрібнозернистих суспензій $AgHal$ і CaF_2 .

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 3D голограми випромінюванням $He - Ne$ лазера потужністю 20 мВт за звичайною схемою в пучках рівної інтенсивності, що збігаються під кутом 30° . ДЕ отриманих голограм у проходячому світлі досягає 65%, а півширина кутової селективності була меншою, ніж для пластинок ПФГ-03 і ПФГ-04 (Рис. 3.3), що випускаються серійно.

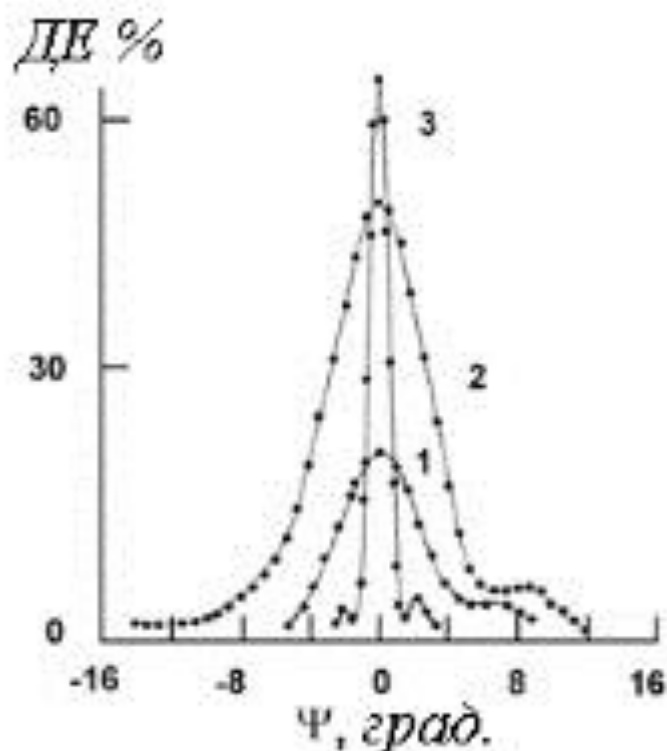


Рис. 3.3. Кутова селективність елементарних пропускаючих 3D голограм, записаних на: 1 – ПФГ-03; 2 – ПФГ-04; 3 – емульсія з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ ».

Це свідчить про значно більшу ефективну товщину голограми, яка зареєстрована на запропонованій 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) дорівнює 60 мкм, що 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 3D 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 кальцію, що залишилися в шарах. Як відомо, в процесі постекспозиційної обробки, товщина шарів ПФГ-03 зменшується, а шарів ПФГ-04 – зростає. Тому, при запису образотворчих відбивних голограм випромінюванням лазерів, а саме червоним (для ПФГ-03) або синім (для ПФГ-04), колір зображення, відновленого білим світлом, буде жовтим. Колір же відновленого зображення аналогічних голограм, зареєстрованих емульсією з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ », відповідає кольору випромінювання лазера, використаного під час запису. Це ще одна перевага запропонованої емульсії, оскільки не потрібно вносити відповідні коригувальні поправки (масштабні чинники зображення) на зміну товщини емульсії.

Емульсії з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » можна використовувати не тільки для запису 3D пропускаючих дифракційних структур, наприклад, при створенні голограмних оптичних елементів (див. Розділ 4). Як показують наші дослідження, досягнутої товщини голограм цілком достатньо для того, щоб записувати пропускаючі 3D 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.

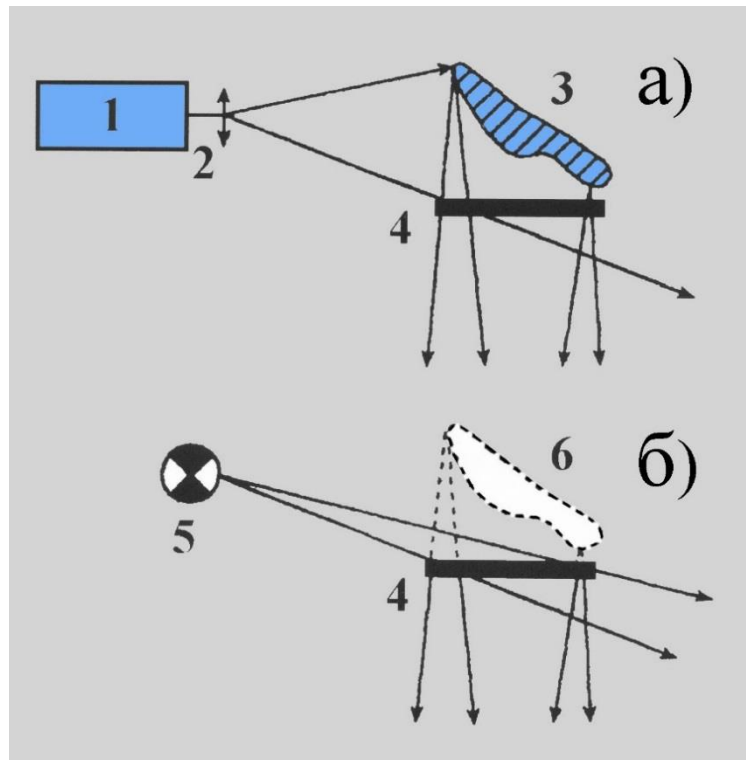


Рис. 3.4. Схема запису 3D пропускаючих голограм у пучках, що збігаються: *а)* – схема запису; *б)* – схема відновлення.

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 зміни 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 зумовлюють її переваги в порівнянні з відбивною голограмою, так як в деяких випадках внутрішнє освітлення значно зручніше зовнішнього.

Відзначимо також, що описані тут 3D пропускаючі голограми за своїми характеристиками близькі до тих, які були раніше отримані Усановим Ю. Є. з співробітниками на галогенсрібних емульсіях [61], що піддавались спеціальній обробці. Там, в результаті зазначеної обробки, з емульсії видалялися мікрочастинки 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 3D пропускаючих голограм, причому ДЕ кожної з них становить 20%.

Таким чином, використання емульсії з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ » для запису 3D пропускаючих голограм дозволяє реалізувати світлочутливе середовище, що, з одного боку, зберігає світлочутливість галогенсрібної емульсії, а з іншого – забезпечує фазовий контраст і ефективну товщину, яка достатня для запису 3D пропускаючих голограм з високою ДЕ та спектральною і кутовою селективністю в пучках, що сходяться. Додаткові дослідження з вивчення швидкостей розчинення речовини ядра гетерофазних мікросистем при різних зовнішніх умовах, можуть привести до збільшення ДЕ записаних голограм.

3.2. Голографічний запис 3D пропускаючих дифракційних решіток в монолітних ХСН і ЛГК при підвищених температурах.

Основною проблемою формування голографічної 3D пропускаючої дифракційної решітки у розглядаємих нами середовищах 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 у процесі запису і зчитування 3D дифракційної решітки. Запис решітки проводився випроміненням лазера при температурі вище 50°C, 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 таких процесів повинна бути такою, щоб при кімнатній температурі фотостимульовані перетворення були «заморожені» і забезпечували дифракцію на решітці 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 впливу різних зовнішніх факторів 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 інтерференційної картини.

Принципова схема установки для голографічного запису 3D пропускаючої дифракційної решітки з системою просторової стабілізації інтерференційної картини показана на Рис. 3.5.

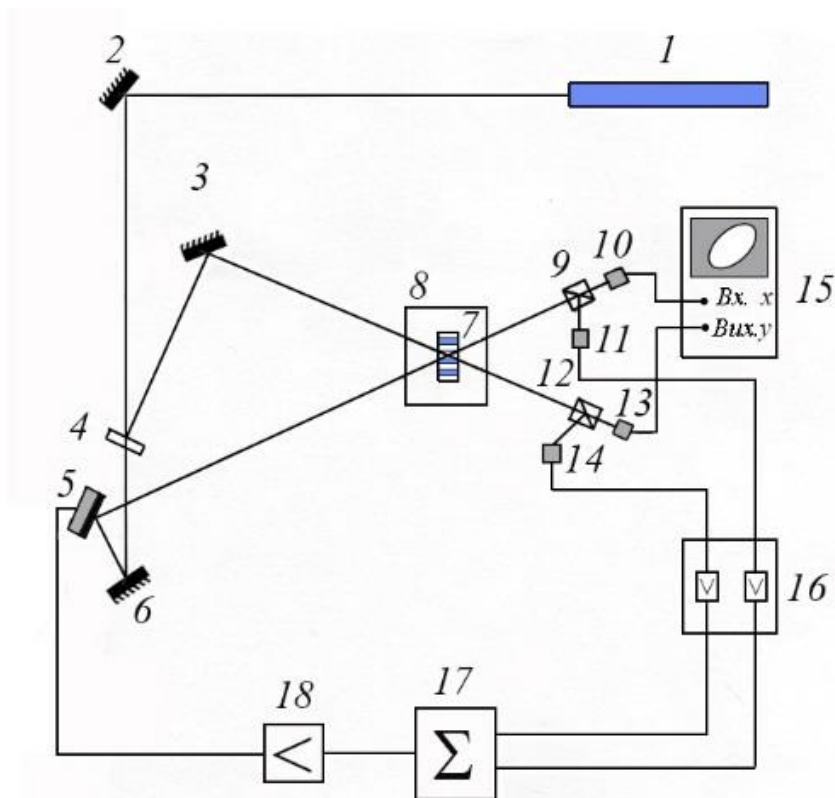


Рис. 3.5. Принципова схема установки: 1 – лазер ЛГН-215; 2, (3), (6) – дзеркала; 4 – світлоподільвач; 5 – дзеркало, що закріплено на п'єзокристалі; 7 – зразок; 8 – піч-термостат, встановлена на поворотному столі; 9, (12) – світлоподільний куб; 10, (11), (13), (14) – фотодіоди; 15 – осцилограф; 16 – диференційний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

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, до ефектів самодифракції, що у значній мірі погіршує властивості та знижує ДЕ решіток, що записуються.

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].

Сигнал від фотодіодів (10), (13) потрапляє на осцилограф і забезпечував 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, та описані у багатьох роботах [96]. Однак, фотоіндуковані процеси, які мають місце у періодичному

інтерференційному полі при голографічному запису, досліджені недостатньо. Якщо, для аналізу фотоіндукованих процесів у періодичному інтерференційному полі, використовувати дані, які отримані при однорідному засвічуванні зразка, то такий аналіз не є коректним, так як при цьому зовсім не враховуються процеси дифузії носіїв і точкових дефектів у інтерференційних смугах.

Основною причиною зазначених недоліків є відсутність відповідних методик вимірювання голографічних характеристик безпосередньо у процесі запису голограм. Саме тому, певний інтерес представляє запропонована нами методика 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 наша методика застосовується до аналізу механізмів голографічного запису у матеріалах ХСН і ЛГК.

3.2.2. Методи визначення параметрів 3D пропускаячої амплітудно-фазової дифракційної решітки.

З багаточисленних робіт присвячених розгляду дифракції світла на 3D дифракційних решітках [5, 176–182], найбільше розповсюдження отримала теорія зв'язаних хвиль, розроблена Хервігом Когельником [182]. Перевага запропонованого їм підходу полягає в тому, що він 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 3D амплітудно-фазової дифракційної решітки, ми також будемо додержуватись теорії зв'язаних хвиль.

Для з'ясування механізму голографічного запису необхідні методи вимірювання, які б, у різні моменти голографічного запису, дозволяли встановлювати зміни 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.

Раніш запропоновані 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 (або інакше, якщо використовувати прийняту у 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 модуляції та їх фазовий зсув при запису амплітудно-фазової дифракційної 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 3D пропускаючої дифракційної решітки.

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

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

де d – період інтерференційної картини.

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:

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

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

де $\bar{\alpha}$ і \bar{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).

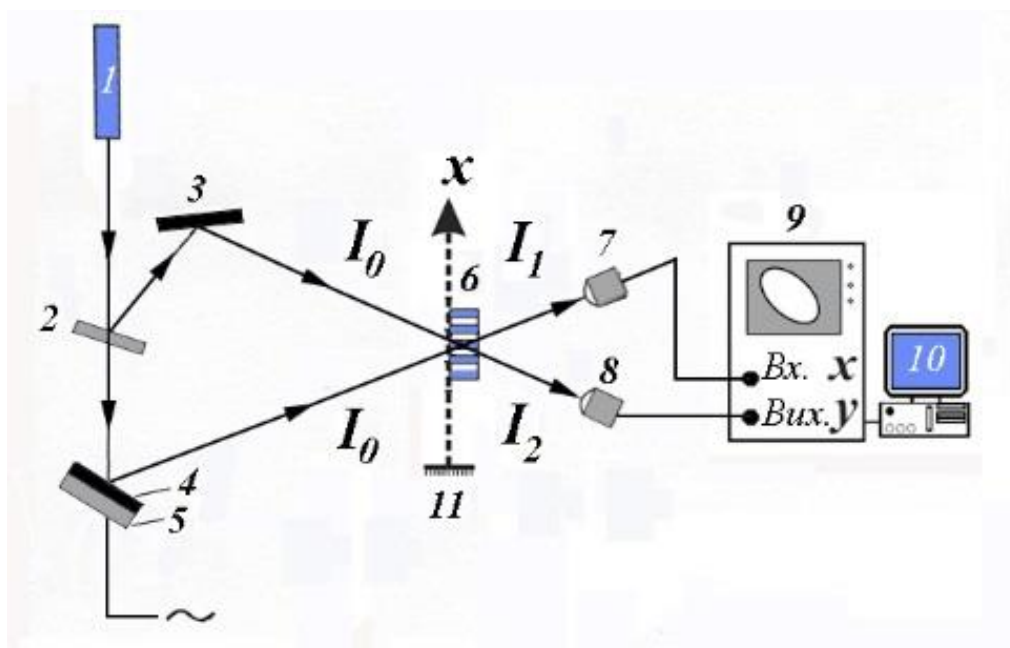


Рис. 3.6. Принципова схема установки для визначення амплітудної і фазової модуляції при запису амплітудно-фазової дифракційної решітки.

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

Для встановлення $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, Δn_0 і $\Delta\Psi_\alpha$ і $\Delta\Psi_n$ у процесі запису решітки нами пропонується вимірювати не тільки інтенсивності пучків світла, які 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 примусового введеного фазового розузгодження $\Delta\varphi$ пучків світла, що формують решітку. Що ж стосується \bar{n} , то для всіх реєструючих середовищ виконується співвідношення $n = \bar{n} + \Delta n_0 \approx \bar{n}$ і, отже, $\bar{n} \approx n$.

Розузгоджування $\Delta\varphi$ досягається короткотривалою (у порівнянні з тривалістю запису решітки) зміною оптичної довжини шляху одного з променів за рахунок зміщення дзеркала, яке закріплене на п'єзокераміці, та відбиває випромінення (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 променів – того що пройшов і дифрагованого. Тому

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

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

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:

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

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

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 визначити інтенсивності I_1 і I_2 пучків світла, які 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 густин, у яких $n = \bar{n} + \Delta n_0$. Відомо [192], що у цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і, тому $(\Phi_A - \Phi_S) = \pi$, тоді для I_1 і I_2 остаточно отримаємо:

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

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

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, яка реєструється відносно просторово стабільної інтерференційної картини, запис якої проводиться. Таким чином, залежності (3.8) і (3.9) для інтенсивностей пучків, які 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.

Зараз розглянемо, яку криву буде описувати кінець вектору I , якщо його проекції на ортогональні вісі Ox і Oy задаються значеннями I_1 і I_2 , які 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) подати відповідно до входу x і y осцилографу (Рис. 3.6) або двохкоординатного самописця. Як виходить з (3.8) і (3.9), при різниці фаз $\Delta\varphi = 0, \pi$ і 2π інтенсивність 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 вектору 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, а при $\Delta\varphi = \pi$ – максимальна (умовно це показано відрізками $O1$ і $O2$ на прямій OO_1 , Рис. 3.7).

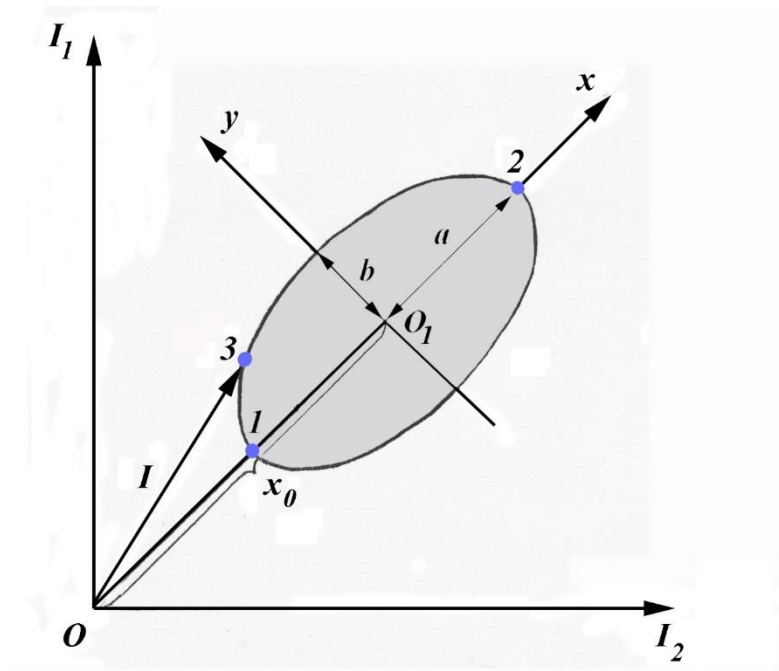


Рис. 3.7. Траєкторія, яку описує кінець вектору I при зміні фазового неузгодження $\Delta\varphi$ між записуючими пучками від 0 до 2π .

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 $OO_1 = x_0$:

$$x_0 = \sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{ch}2\nu_\alpha, \quad (3.10)$$

тоді

$$\begin{aligned} x &= -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{sh}2\nu_\alpha \cos\Delta\varphi, \\ y &= -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin\Delta\varphi. \end{aligned} \quad (3.11)$$

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

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

де

$$a = \sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{sh} 2\nu_\alpha; \quad (3.13)$$

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

Визначимо для еліпсу величин напіввісей a і b , а також величину зміщення 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 $\bar{\alpha}L$. З рівнянь (3.10) і (3.13) маємо: $\operatorname{th} 2\nu_\alpha = \frac{a}{x_0}$, звідси

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

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

$$\begin{aligned} \sin 2\nu &= \frac{b}{\sqrt{x_0^2 - a^2}}; \\ \nu &= \frac{\pi}{2}m + (-1)^m \frac{1}{2} \operatorname{arc} \sin \left(\frac{b}{\sqrt{x_0^2 - a^2}} \right); \end{aligned} \quad (3.16)$$

де $m = 1, 2, \dots$

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) &= \sqrt{\frac{x_0^2 - a^2}{2I_0^2}}; \\ \bar{\alpha}L &= \frac{1}{2} \cos\theta \cdot \ln \sqrt{\frac{2I_0^2}{x_0^2 - a^2}}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

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

розглядаємо 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, що розташована на осі Ox . У випадку ж амплітудно-фазового запису форма еліпсу залежить від вкладу амплітудної або фазової модуляції (витягнута уздовж вісі Ox або Oy). Таким чином, у процесі реєстрації решітки, тільки по виду еліпсу, без додаткових розрахунків, можливо безпосередньо якісно оцінити співвідношення указаних модуляцій [190].

Як відмічалось 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 вказаний зсув, то кінець вектору I з проєкціями 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 ($\Delta\varphi = 0$) значення I_1 і I_2 мінімальні (кінець вектора I відповідає точка 1 на прямій OO_1), решітка не зміщена відносно записуючої її дифракційної картини а, значить, і запис є синфазним (негативним). За другою умовою ($\Delta\varphi = \pi$) інтенсивності I_1 і I_2 максимальні (кінець вектору I відповідає точки 2 на прямій OO_1), решітка зміщена відносно записуючої її картини, а запис є протифазним (позитивним). Оскільки як при позитивному, так і

негативному запису, кінець вектору I знаходиться на прямій OO_1 , то для встановлення характеру запису необхідно провести додаткові вимірювання, пов'язані із з'ясуванням залежності I від примусової фазової незгодженості 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 ось x зменшується, то, значить, первинне значення I максимальне, а запис – позитивний.

2. Кінцю вектора I відповідає деяка точка на площині xOy , яка не співпадає 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 заходах вимірювання, по положенню цієї точки на еліпсі і її зміщенню при примусовому фазовому незгодженні, можливо, для будь якого моменту запису, визначити величину зміщення амплітудної і фазової компонент решітки відносно інтерференційної картини, що її створює.

З'ясуємо тепер середньоквадратичну помилку визначення ν, ν_α і $\bar{\alpha}L$.

Оскільки величина a, b і x_0 одного порядку, то природньо припустити, що відносні помилки 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, ν_α і $\bar{\alpha}L$ отримаємо:

$$\Delta v_\alpha = \frac{\Omega}{2\sqrt{2}} sh 4v_\alpha; \quad (3.18)$$

$$\Delta v = \frac{\Omega}{2} \sqrt{1 + \frac{1 + th^4 2v_\alpha}{(1 - th^2 2v_\alpha)^2} tg 2v}; \quad (3.18, a)$$

$$\Delta(\bar{\alpha}L) = \frac{\Omega \cos \theta}{2} \sqrt{1 + \frac{1 + th^4 2v_\alpha}{(1 - th^2 2v_\alpha)^2}}. \quad (3.19)$$

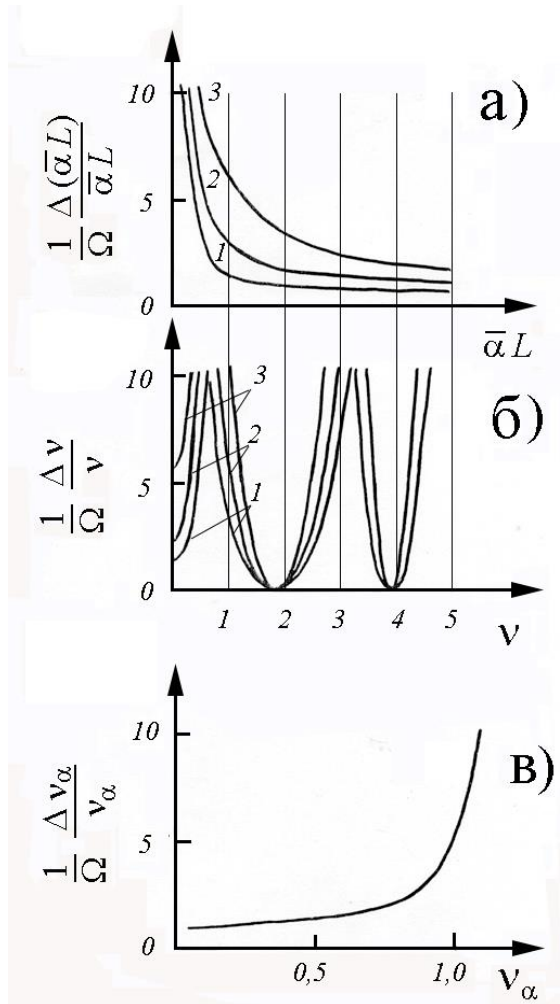


Рис. 3.8. Визначення відносної помилки за формулами (3.15), (3.16) і (3.17) для 3D пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки: а) середнього поглинання; б) коефіцієнту фазової модуляції; в) коефіцієнту амплітудної модуляції.

Відповідні залежності для відносних помилок $\frac{1}{\Omega} \frac{\Delta v_\alpha}{v_\alpha}$, $\frac{1}{\Omega} \frac{\Delta v}{v}$ і $\frac{1}{\Omega} \frac{\Delta(\bar{\alpha}L)}{(\bar{\alpha}L)}$ приведені на Рис. 3.8.

З Рис. 3.8 видно, що в області значень v, v_α і $\bar{\alpha}L$ похибка їх визначення ненабагато перевищує похибку прямих вимірювань. Для значень же $v_\alpha > 1$, $\bar{\alpha}L \approx 0$ і $v = \frac{\pi}{4}m$, де $m = 0, 1, 2, \dots$ 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 3D пропускаючої дифракційної решітки.

Для розробки методу роздільного визначення середнього поглинання $\bar{\alpha}L$, амплітудної v_α і фазової v модуляцій в решітці, який дозволяє визначити 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_D , що дифрагувало на решітці, а I_2 – світла, що пройшло I_Π , і відповідно до [182, 190], вони задаються виразами:

$$\frac{I_D}{I_0} = I_S = \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \frac{v^2 + v_\alpha^2}{a} [\sin^2\Phi + sh^2f], \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{I_\Pi}{I_0} = I_R = \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) & \left[\cos^2\Phi + sh^2f + \frac{\xi}{a} (\Phi sh2f - f \sin 2\Phi) \right. \\ & \left. + \frac{\xi}{a} (\sin^2\Phi + sh^2f) \right], \quad (3.21) \end{aligned}$$

$$\text{де } v = \frac{\pi \Delta n_0 L}{\lambda \cos \theta}; v_\alpha = \frac{\Delta \alpha_0 L}{2 \cos \theta}; \Phi = \frac{\sqrt{\xi + v^2 - v_\alpha^2 + a}}{\sqrt{2}}; f = \frac{\sqrt{\xi - v^2 + v_\alpha^2 + a}}{\sqrt{2}};$$

$$a = \sqrt{(\xi^2 + v^2 - v_\alpha^2)^2 + 4v^2 v_\alpha^2}; \xi = \frac{2\pi L \sin \theta}{\lambda} \delta, \delta = \theta' - \theta,$$

де θ' – кут, під яким на решітку падає світло, θ – кут Брегга.

З аналізу виразу (3.21) слід зауважити, що при одночасній наявності амплітудної і фазової модуляції 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, що коли промінь, який падає на решітку, відхилиться на достатній кут δ_0 , а промінь, що дифрагує, відсутній (причому, умова $\delta_0 \ll \theta$ залишається в силі), то для інтенсивності $I_R(\lambda, \delta_0)$ світла з довжиною хвилі λ , яке пройшло, маємо:

$$I_R(\lambda, \delta_0) = \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos \theta}\right). \quad (3.22)$$

Звідси виходить, що при вимірюванні інтенсивності $I_R(\lambda, \delta_0)$, на різних довжинах хвиль λ , та якщо знати L , то можливо встановити спектральну залежність середнього поглинання решітки:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2L} \cos \theta \cdot \ln \left(\frac{1}{I_R(\lambda, \delta_0)} \right). \quad (3.23)$$

Крім цього, для брегівського освітлення $\xi = 0$, запишемо формули (3.20) і (3.21):

$$I_S(\theta) = \exp \left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos \theta} \right) [\sin^2 \nu + sh^2 \nu_\alpha], \quad (3.24)$$

$$I_R(\theta) = \exp \left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos \theta} \right) [\cos^2 \nu + sh^2 \nu_\alpha]. \quad (3.25)$$

Зараз, комбінуючи рівняння (3.22), (3.24) і (3.25), можливо відокремити амплітудну і фазову складові у дифракції:

$$\frac{I_R(\theta) + I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)} = 1 + 2sh^2 \nu_\alpha = ch 2\nu_\alpha.$$

Звідси

$$\nu_\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arcch} \left[\frac{I_R(\theta) + I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)} \right], \quad (3.26)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \operatorname{arccos} \left[\frac{I_R(\theta) - I_S(\theta)}{I_R(\delta_0)} \right]. \quad (3.27)$$

Таким чином, вимірявши інтенсивність пучка, що пройшов $I_R(\lambda, \theta)$, і пучка, що дифрагував $I_S(\lambda, \theta)$, при освітленні решітки монохроматичним світлом під кутом Брегга і інтенсивністю небрегівського пучка $I_R(\lambda, \delta_0)$, який пройшов, для різних довжин хвиль та, якщо знати, θ , і L , тим самим з урахуванням того, що $\nu = \frac{\pi \Delta n_0 L}{\lambda \cos \theta}$; $\nu_\alpha = \frac{\Delta \alpha_0 L}{2 \cos \theta}$, отримаємо шукану спектральну залежність $\Delta \alpha_0$ і Δn_0 [239, 251]:

$$\Delta \alpha_0 = \frac{2 \cos \theta}{2L} \operatorname{arcch} \left[\frac{I_R(\lambda, \theta) + I_S(\lambda, \theta)}{I_R(\lambda, \delta_0)} \right], \quad (3.28)$$

$$\Delta n_0 = \frac{\lambda \cos \theta}{2\pi L} \arccos \left[\frac{I_R(\lambda, \theta) - I_S(\lambda, \theta)}{I_R(\lambda, \delta_0)} \right]. \quad (3.29)$$

Наступними дуже важливими характеристиками 3D решітки є її ефективна товщина L , кутова і спектральна селективності.

3.2.2.3. Методи визначення ефективної товщини і спектральної селективності 3D пропускаючої амплітудно-фазової дифракційної решітки.

Кутова селективність визначається тим, як швидко 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 ДЕ решітки $\eta = \frac{I_D}{I_0} = I_S$ (100%) від кута $\delta = (\theta' - \theta)$, де θ' – кут, під яким світло падає на решітку, θ – кут Брегга. Освітлення відбувається плоскою хвилею з довжиною λ , яка задовільняє умові Брегга: $\lambda = \frac{d}{2 \sin \theta}$, де d – період решітки. Відповідно [182, 190, 251] ця залежність визначається виразом (3.20),

$$\eta = \exp \left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos \theta} \right) \frac{v^2 + v_\alpha^2}{a} [\sin^2 \Phi + sh^2 f],$$

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:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{2\pi\delta_0 \sin \theta}{\lambda} L = \sqrt{\pi^2 + v_\alpha^2 - v^2 v_\alpha^2 - v^2} \\ L &= \frac{\lambda}{2\pi\delta_0 \sin \theta} \sqrt{\pi^2 + v_\alpha^2 - v^2 v_\alpha^2 - v^2}.\end{aligned}\quad (3.30)$$

Або при використанні умови Брегга $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, маємо

$$L = \frac{d}{\pi\delta_0} \sqrt{\pi^2 + v_\alpha^2 - v^2 v_\alpha^2 - v^2}, \quad (3.31)$$

де d – період решітки.

Всі параметри, що стоять у правій частині виразу (3.31), піддаються незалежному вимірюванню.

Для оцінки спектральної селективності решітки можливо використати наступні міркування. При освітленні решітки плоскою хвилею довжиною λ , що задовольняє закону Брегга ($\delta = 0$), тоді як слідує з (3.20), решітка має максимальну ДЕ:

$$\eta = \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos \theta}\right) [\sin^2 v + sh^2 v_\alpha].$$

Нехай довжина хвилі світла, що падає на решітку, тепер дорівнює $\lambda + \Delta\lambda$, де $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \ll 1$. Максимальна ДЕ, яка спостерігається при освітленні вже 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 визначити через $\Delta\lambda$, ввівши у закон Брегга нові бреггівські 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

$$\delta \approx \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg}\theta. \quad (3.32)$$

Як було вже зазначено, 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:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\delta_0}{\operatorname{tg}\theta} = \delta_0 \cdot \operatorname{ctg}\theta. \quad (3.33)$$

Тут відхилення на $\Delta\lambda$ відповідає зменшенню ДЕ практично до нуля.

В завершення необхідно зауважити, що середовище, у якому двома плоскими хвилями записується елементарна дифракційна решітка, не завжди є лінійним (тобто таким, що його 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 показника заломлення можуть бути розкладені у ряд Фур'є за косинусами $\alpha(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \Delta\alpha_m \cos 4\pi mx$ і $n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \Delta n_m \cos 4\pi mx$, що еквівалентно існуванню набору

елементарних решіток з кратними просторовими частотами. Завдяки високій кутовій селективності решітки, для визначення амплітуди m -ної гармоніки $\Delta\alpha_m$ і Δn_m , взаємним впливом гармонік можливо знехтувати.

Таким чином, з приведеного розгляду виходить, що всі параметри решітки піддаються роздільному вимірюванню і якщо відомі фотохімічні процеси, які відповідають за зміну цих параметрів в решітці, це дозволяє цілеспрямовано регулювати процес запису у реєструючому середовищі.

3.2.3. Голографічний запис у монолітних ХСН складу As-S.

Як впливає з попереднього розділу, фотоіндуковані зміни оптичних констант у ХСН зумовлені різними процесами у області низьких ($T < 20^\circ\text{C}$) і високих температур. Для низькотемпературного процесу характерно явище фотопотемнення в результаті створення влістних дефектів внаслідок автолокалізації ексітонів [162, 199] та зміни їх зарядового стану після захоплення ними нерівноважних носіїв заряду [163]. У області ж високих температур крім фотопотемнення спостерігається також і фотопросвітлення [70, 77, 200], яке викликано процесом «залікування» 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 3D дифракційної 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 інше. Так, для As_2S_3 голографічний запис помітно проявляється при $T > 100^\circ\text{C}$. З підвищенням температури дифракційна чутливість підвищується і при $T \approx 170^\circ\text{C}$ (що відповідає температурі розм'якшення матеріалу T_g) досягає максимуму (Рис. 3.9, крива 1) [67]. В цієї ж області температур спостерігається і максимум фотопровідності даного матеріалу (Рис. 2.9). Енергія активації фотопровідності при температурах нижче T_{max} на лінійному участку залежності $lg(\Delta\sigma)$ (Рис. 2.12, крива 1) складає $0,4 \text{ eV}$ і співпадає з енергією активації дифракційної чутливості. З порушенням стехіометрії сполук у бік надлишку сірки положення високотемпературного максимуму зміщується у бік більш низьких температур і визначається температурою розм'якшення матеріалу T_g (Рис. 2.12). Відповідно відбувається зміщення максимуму дифракційної чутливості (Рис. 3.9, крива 2).

На дифракційну чутливість нестехіометричних складів з надлишком сірки, аналогічно, як і на фотоелектричні властивості, суттєвий вплив надає 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°C , яка

відповідає температурі, при якій має місце максимум стрибкової фотопровідності в цих сполуках (див. Розділ 2.2).

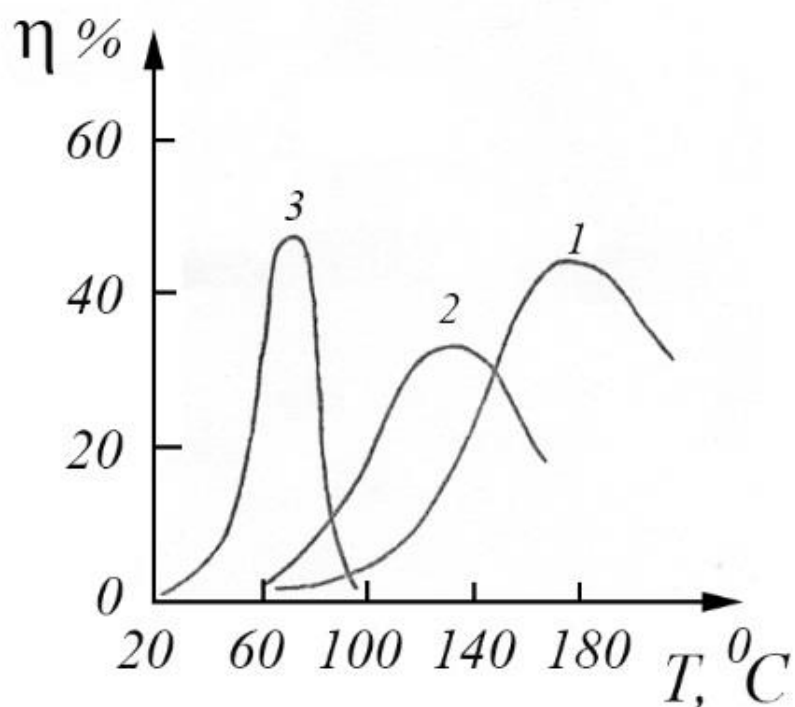


Рис. 3.9. Залежність ДЕ елементарних решіток, що записані при одній і тій же енергії, яка поглинута, від температури підігріву пластин: 1) As_2S_3 ; 2) $\text{As}_{25}\text{S}_{75}$ до термічного відпалу; 3) $\text{As}_{25}\text{S}_{75}$ після термічного відпалу при $T \approx 150^\circ\text{C}$ на протязі 15 хв.

Амплітудне значення дифракційної чутливості в області максимуму зростає з ростом складу сірки в зразку, при цьому положення максимуму практично не залежить від складу матеріалу у межах від $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ до $\text{As}_{15}\text{S}_{85}$ [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

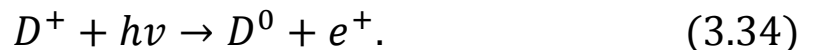
зарядами, а не екситонами, як це має місце при низьких температурах [162, 199].

Розглянемо тепер високотемпературні процеси, які можуть відбуватися у системі $As-S$, коли фотоструктуровані перетворення можуть бути зніційовані тільки вільними носіями і при умові неоднорідності фотозбудження, яке у випадку 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



Вільна дірка e^+ , захоплюється на рівні D^- центрів, які перетворюється у електрично нейтральний D^0 центр і, якщо температура достатньо висока (для системи $As-S$ $T \geq 100^\circ C$), то дірка може викидатися з утворених D^0 центрів до ДЗ:



Крім того, дірки можуть захоплюватися на D^0 центри, та створювати D^+ центри, термічний викид з яких утруднено, так як рівні D^+ центри розташовані далі від ВЗ, ніж рівні D^0 центрів (Рис. 2.4):



В стаціонарних умовах переходам (3.34) – (3.36) відповідає система рівнянь

$$[I(x)q_+ + W_+]N_+ = p\gamma_{e^+}^0 N_0, \quad (3.37)$$

$$W_0 N_0 = p\gamma_{e^+}^- N_-. \quad (3.38)$$

Тут $W_0 = N_V \gamma_{e^+}^- \exp\left(-\frac{E_{V_0}}{kT}\right)$ і $W_+ = N_V \gamma_{e^+}^0 \exp\left(-\frac{2E_{V_0}+U}{2kT}\right)$ – темп термічного викиду дірок з D^0 і D^+ центрів у ВЗ, відповідно, (Рис. 2.7), N_V – густина станів на краю рухливості у валентній зоні, $\gamma_{e^+}^0$, $\gamma_{e^+}^-$ – коефіцієнт захоплення дірок на D^0 і D^- центри, відповідно, p – концентрація дірок у валентній зоні, q_+ – переріз реакції (3.34).

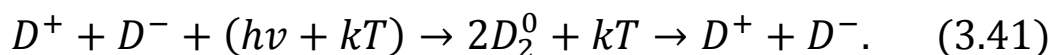
Зауважимо, що у принципі треба враховувати і тунельні спарювання поляронів $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ зі створенням позитивно (D^+) і негативно (D^-) заряджених поляронів (біполяронів). Однак в роботі [87] показано, що, якщо існує квазірівновага процесів захоплення і викиду (3.35), то при врахуванні тунельного спарювання приводить просто до перенормування коефіцієнту $\gamma_{e^+}^0$ у рівнянні (3.37). 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

$$p(x) = \left[\frac{(I(x)q_+ + W_+)W_0}{\gamma_{e^+}^0 \gamma_{e^+}^-} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.39)$$

$$N_0(x) = N \left[\frac{\gamma_{e^+}^- (I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_{e^+}^0 W_0} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.40)$$

Просторова неоднорідність розподілення D^0 центрів (3.40) зумовлює формування незміщеної по фазі, відносно розподілення інтенсивності (3.1), динамічної поляроної решітки, яка навіть при кімнатній температурі, після припинення випромінювання в результаті реакції $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ (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 темної термічної рівноважної концентрації дірок і D^0 центрів.

Після припинення випромінювання, можливо отримати стійку (стаціонарну) решітку, якщо при температурі запису відбувається процес «залікування» дефектів, стимульований випромінюванням у результаті реакції



Тут D_2^0 відповідає стану атомів з нормальною конфігурацією зв'язків. Для визначення просторової неоднорідності розподілення дефектів $N(x)$, яка викликана цими реакціями, ми скористаємося конфігураційно-координатною діаграмою, що представлено на Рис. 2.22 та проаналізовано у Розділі 2.3.4. В стаціонарних умовах переходам (3.41) відповідає система рівнянь

$$W_{13}N_1 = W_{21}N_0 + W_{31}N, \quad (3.42)$$

$$N_1 + N_0 + N = N_2, \quad (3.43)$$

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);

$$W_{13} \sim \exp\left(-\frac{W_{13}}{kT}\right); \quad W_{21} \sim \exp\left(-\frac{W_{21}}{kT}\right); \quad W_{31} \sim \exp\left(-\frac{W_{31}}{kT}\right)$$

ймовірності 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

$$N(x) = N_2 \frac{W_{13}}{\left\{ (W_{13} + W_{31}) + (W_{13} + W_{21}) \left[\frac{\gamma_{e^+}^-(I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_{e^+}^0 \cdot W_0} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}. \quad (3.44)$$

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 поляроної решітки.

Після припинення опромінення «дефектна» решітка зтирається в результаті термічно активованих переходів $W_{13}(N_2 - N) \approx W_{13}N_2 \leftrightarrow W_{31}N$, які мають доволі великі енергії активації $w_{13} - w_{31} \approx 0,6 \text{ eV}$ і тому відбуваються тільки при високих температурах. При низьких температурах ($T < 120^\circ\text{C}$), коли реакція (3.41) термічно не стимулюється, ця решітка стабільна і допускає недеструктивне зчитування, як світлом з області прозорості, так 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 виникненню

електричного поля, напруженість якого $E(x)$. Перерозподілення дірок припиняється, коли дифузійний струм компенсується дрейфовим

$$-e^- \cdot D \cdot \Delta p = e^- \cdot \mu_{e^+} \cdot p(x) \cdot E(x). \quad (3.45)$$

Коефіцієнт дифузії дірок D і їх рухливість μ_{e^+} пов'язані співвідношенням Ейнштейна $D = \frac{\mu_{e^+} \cdot kT}{e^-}$. Електричне поле $E(x)$ з'являється через перевагу станів D^- у більш освітленій частині і станів D^+ у менш освітленій. Тому рівняння Пуассона має вид

$$\text{div}(\varepsilon_0 \varepsilon E) = e^-(N_- - N_+). \quad (3.46)$$

Рішення цих рівнянь було виконано у [361] і для $\Delta N = (N_- - N_+)$ отримано

$$\Delta N = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0 I_0 q_+) \cos \frac{2\pi}{d} x \left[(I_0 q_+) \left(\cos \frac{2\pi}{d} x + \sin \frac{2\pi}{d} x + 1 \right) + 2W_+ \right]}{2e^2 [I(x)q_+ + 2W_+]^2}. \quad (3.47)$$

Величина ΔN є біполяроною решіткою [203] і, як слідує з (3.47), вона не зміщена відносно розподілення інтенсивності решітки (3.1), що її формує. Після припинення опромінення, величина енергії активації затирання решітки, визначається термічним викидом дірок з D^+ центрів і складає $E_{V_0} + \frac{U}{2}$, та за оцінками ХСН різних складів дорівнює від 1 eV до 1,2 eV (див. Розділ 2). Недеструктивне зчитування біполяроної решітки можливе світлом, яке не приводить до виникнення фотоструму, зумовленого нерівноважними дірками. Таким умовам у достатній мірі задовольняє світло з 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 затирання

решітки. Таким чином, будучи термічно стабільною, біполяронна решітка у ХСН складу $As-S$ є нестійкою 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 $1,5 \text{ eV}$). Дифузія 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, в основному, визначатися дифузією D^0 центрів. На відміну від дірок D^0 , центри нейтральні і їх дифузія, викликана неоднорідністю їх розподілення (3.40), та не приводить до порушення локальної електронейтральності і виникненню 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 $N_0(x) = const = N_{0_{ст}}$. Встановлення однорідного розподілення $N_{0_{ст}}$ призведе до порушення однорідності в розподіленні дефектів $N(x) = const$. Це пов'язано з тим, що через неоднорідності фотозбудження (3.1), відбувається зміна темпу оптичної генерації D^0 центрів (3.34), яке повинно 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 однакової у всьому об'ємі зразку, при наявності неоднорідності оптичної генерації D^0 центрів, можливо визначити, якщо у формулу (3.40) підставити однорідну концентрацію $N_{0_{ст}}$, яка встановлюється в результаті дифузії D^0 центрів

$$N(x) = N_{0_{ст}} \left[\frac{4\gamma_{e^+}^0 W_0}{\gamma_{e^+}^- [I(x)(q_+) + W_+]} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.48)$$

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 $T < 120^\circ\text{C}$, 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 $n = \sqrt{\epsilon}$. За край власного поглинання у системах $As-S$ відповідальні переходи типу (3.35) «рівень-зона» (див. Розділ 2.2.1). Отже, амплітудний компонент в області краю власного поглинання пов'язаний з просторовим розподіленням поглинаючих D центрів та модуляція локальної зміни коефіцієнту поглинання, яка 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 , зумовленої поляризованістю (P_+ , P_- і P_0) позитивно (D^+) і негативно (D^-) заряджених поляронів, а також електрично нейтрального полярону (D^0), відповідно.

$$\Delta\varepsilon(x) = \left(P_0 - \frac{P_+ + P_-}{2}\right)N(x) + \frac{P_+ + P_-}{2}(N(x) - N_T) + (P_- - P_+)(N_- - N_+)(x) \quad (3.50)$$

Поляризованість полярону P включає до себе поляризованість не тільки самого D центру, а і атомів його найближчого оточення, яке, внаслідок зміни зарядового стану D центру зазнає зміщення [84, 160, 161], які приводять до зміни довжини і просторової орієнтації зв'язків між ними і, як наслідок, до зміни поляризованості даної області. Тому фазова компонента решітки складається не тільки з дисперсійної рефракції, яка, через співвідношення Крамерса-Кроніга, відповідає смузі поглинання D центрів, які означають амплітудну компоненту решітки не тільки в області краю власного поглинання, але і атомів найближчого оточення D центру, який 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 $\Delta n \sim 0,2 \div 0,3$ [154] і решітка буде переважно фазовою.

Тепер експериментально визначимо 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 $\overline{\Delta\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, Δn_0 і $\Delta\psi$ піддаються вимірюванню за методикою, яка запропонована нами в [191, 204] та 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 пучків світла, які формують решітку, та зумовленого 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:

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) [ch2\nu_\alpha - sh2\nu_\alpha \cos(\Delta\psi + \Delta\varphi) - \sin\nu \sin(\Delta\psi + \Delta\varphi)],$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) [ch2\nu_\alpha - sh2\nu_\alpha \cos(\Delta\psi + \Delta\varphi) + \sin\nu \sin(\Delta\psi + \Delta\varphi)],$$

$$\text{де } \nu = \frac{2\pi\Delta n_0 L}{\lambda \cos\theta}; \quad \nu_\alpha = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2 \cos\theta}.$$

Якщо тепер $\Delta\varphi$ 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 піввісей «a» і «b» та зміщення « x_0 » центру цього еліпсу відносно точки $I_1 = I_2 = 0$, дозволяє по цим виміряним значенням визначити амплітудну 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 (наприклад, у точці 3 еліпсу (Рис. 3.7)), координати якої x_t і y_t можуть бути вираховані за формулами

$$x_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) sh 2\nu_\alpha \cos \Delta\psi,$$

$$y_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin \Delta\psi.$$

Звідси

$$\Delta\psi = \arctg\left(\frac{y_t}{x_t} \cdot \frac{a}{b}\right). \quad (3.51)$$

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 $\sim 100^\circ\text{C}$ 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 вектору 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 затирання решітки при температурі запису $1\div 2$ хв, а при кімнатній температурі решітка термічно стійка, хоча достатньо легко зтирається у випадку освітлення її світлом з області власного поглинання матеріалу (оптична нестійкість);
- г) нижня границя інтервалу температур, при якій починається запис (100°C), відповідає найменшій температурі встановлення термодинамічної рівноваги реакції (3.35) [86, 205];
- д) енергія активації запису дорівнює $0,35 \pm 0,05$ eВ, що становить, у повній відповідності з формулою (3.40), приблизно

половину енергії від рівня D^0 центру до ВЗ складає $\frac{E_{V0}}{2} = 0,3 \div 0,4$ eV;

е) для решіток, що виникають $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ (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, які 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.

З підвищенням температури запису ($T > 120^\circ\text{C}$) решітка починає набувати властивості, які описуються 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 довгочасних стадіях запису (Рис. 3.10, б).

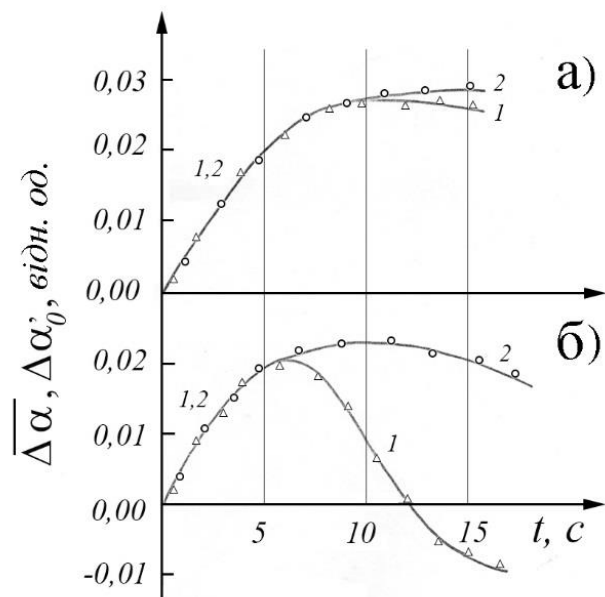


Рис. 3.10. Кінетика зміни $\Delta\alpha'_0$ (1) і $\overline{\Delta\alpha}$ (2) при запису 3D решітки у As_2S_3 випроміненням He-Ne лазеру для T (°C): а) 100; б) 150. $\Delta\alpha'_0 = \Delta\alpha_0 \cos \Delta\psi$; $\Delta\alpha_0 > 0$, $\cos \Delta\psi = \pm 1$.

Спочатку, як і раніше, утворюються D^0 центри, які відповідають за збільшення середнього поглинання і формування поляронної решітки, не зміщеної відносно розподілення інтенсивності записуючого світла, (точка на екрані осцилографа, що відображає положення вектору I , знаходиться у точці 1 еліпсу, який представлено на Рис. 3.7). Потім решітка, що виникає, зтирається і виникає решітка, амплітудна і фазова компоненти якої зміщені на π , (точка на екрані осцилографа переміщується у процесі запису з положення 1 до положення 2 (Рис. 3.7)). Для зміщеної решітки при температурі $T < 120^\circ\text{C}$ (реакції (3.36) і (3.41) термічно не стимулюються) спостерігається висока термічна і оптична стійкість, а ДЕ досягає 90% і носить переважно фазовий характер.

При формуванні зміщеної решітки в результаті стирання поляронної ($T > 120^\circ\text{C}$) $\overline{\Delta\alpha} > \Delta\alpha_0$ (Рис. 3.10, б). Наведена нерівність виконується тільки у випадку дифузії D^0 центрів. Значить, визначним механізмом утворення зміщеної решітки є саме дифузія D^0 центрів. Для додаткового підтвердження цього висновку слід звернути увагу на наступне: якщо б затирання поляронної решітки відбувалось відповідно до реакції (3.41), то повинна була 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 затиранні 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 затирання поляронної решітки значно прискорюється при зменшенні періоду решітки, яка 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 описуються 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 стехіометричних зразків As_2S_3 . Для зразків $As-S$ нестехіометричного складу з надлишком сірки може спостерігатися запис, механізм якого відрізняється від механізмів, описаних раніше. Вказаний запис відбувається у відпалених зразках $As-S$ при температурі $\approx 60^\circ C$ 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, яке 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, а і при більш високих температурах;

д) термічне затирання решітки починається при $T > 110^\circ\text{C}$;

е) існує чітка верхня границя запису ($T_{\text{гр}} \approx 115^\circ\text{C}$), перевищення якої на незначну величину ($\sim 1^\circ\text{C}$) приводить до стрибкоподібного припинення запису;

ж) значення $T_{\text{гр}}$ зростає при зростанні складу миш'яку у зразках.

Приведені результати дозволяють встановити, 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 $\sim 115^\circ\text{C}$ (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.

Конфігурація C_0^0 нестабільна і з пониженням температури створює з двократно координованими атомами сірки регулярної структури C_2^0 дефектну пару ($C_2^+ \cdots C_0^-$) – локалізований екситон (Рис. 3.11, а, стан 2). У відсутності опромінення світлом з області власного поглинання, та при температурі поблизу кімнатної, такий стан 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).

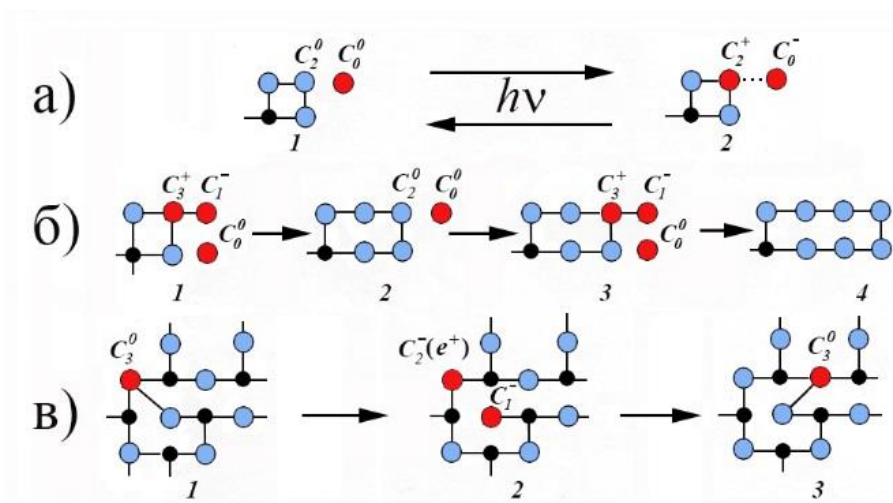


Рис. 3.11. Створення кластерів сірки у результаті дифузії D^0 центрів (а) і (б) у сполуках складу $As-S$ з надлишком сірки та механізм дифузії D^0 центрів у сполуках As_2S_3 (в). Суцільні лінії показують звичайні ковалентні зв'язки між атомами миш'яку (●) і сірки в основному (●) та дефектному стані (●). Точками позначений локалізований екситон.

Локалізований екситон може перетворитися у дефектну пару, що складається з атому сірки у незвичайних конфігураціях зв'язку ($C_3^+ - C_1^-$) (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).

Грунтуючись на цих даних, можливо запропонувати наступний механізм голографічного запису у таких сполуках. Після відпалу при температурі запису ($T \approx 60^\circ C$) дефекти у зразку

знаходяться у стані 2 (Рис. 3.11, *a*). Потім під дією світла у місцях, де $I(x) \neq 0$, відбувається процес, який показано на Рис. 3.11, *a* нижньою стрілкою.

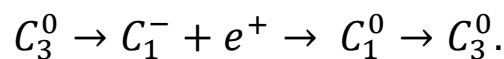
Створені при цьому атоми сірки C_0^0 дифундують у області максимуму освітлення і тут на дефектних парах ($C_3^+ - C_1^-$), як на зародках, створюються кластери сірки так, як показано на Рис. 3.11, *б*. Цей процес відбувається до того часу, поки всі вільні атоми сірки у всьому об'ємі зразка не утворюють кластери сірки, найбільша кількість яких міститься у мінімумах освітленості. Кластерні утворення сірки оптично нестійкі і руйнуються тільки термічно при $T \approx 115^\circ\text{C}$ [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 світлових хвиль з області краю власного поглинання та хвиль більшої довжини, відбувається відповідно спочатку підвищення, а потім зменшення коефіцієнту поглинання та показника заломлення. Це призводить до створення решітки, яка не зміщена відносно розподілення інтенсивності світла (3.1), яке формує таку решітку, що і підтверджують наші дослідження.

У завершенні цього розділу підведемо підсумки.

Механізм високотемпературного неструктивного 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, дифузії D^0 центру у As_2S_3 суттєво відрізняється від дифузії C_0^0 яка пов'язана з 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^- (Рис. 3.11, в).



Безпосереднє перетворення дефектів C_3^0 у C_1^0 потребує значно більшої енергії (см. 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) ($T > 100^\circ C$). 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 перспективах використання таких матеріалів для 3D 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 підлягає дії іонізуючого випромінювання (ультрафіолетове, рентгенівське, α -, β -, γ - промені), 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, які затирають запис. Щоб уникнути цього, кристали при зчитуванні необхідно охолодити (до 80°C). Суттєвим недоліком таких систем є також їх «втома» [211, 215] і те, що вони не забезпечують реверсивний запис. В нашій роботі ми використали адитивний запис, який надає стійке забарвлення. Центри забарвлення, які отримані таким чином, можливо обернено, багаторазово, практично без втрат, фототермічно перетворювати у інші центри. В цьому випадку кристал прогрівається в парах лужного металу при високій температурі, за рахунок чого і створюється його стехіометричний надлишок. В результаті всередині 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 менш 500°C. 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, які 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 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ [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). Опромінення кристалів ультрафіолетовим світлом у діапазоні 200÷350 нм приводить до руйнування домішкових центрів і створенню F 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 використання цього фотоперетворення для голографічного запису у наш час є відсутність доступного когерентного випромінювання у області поглинання цих домішкових центрів ($\lambda < 350$ нм) і тому практична реалізація такого фотоперетворення ще попереду.

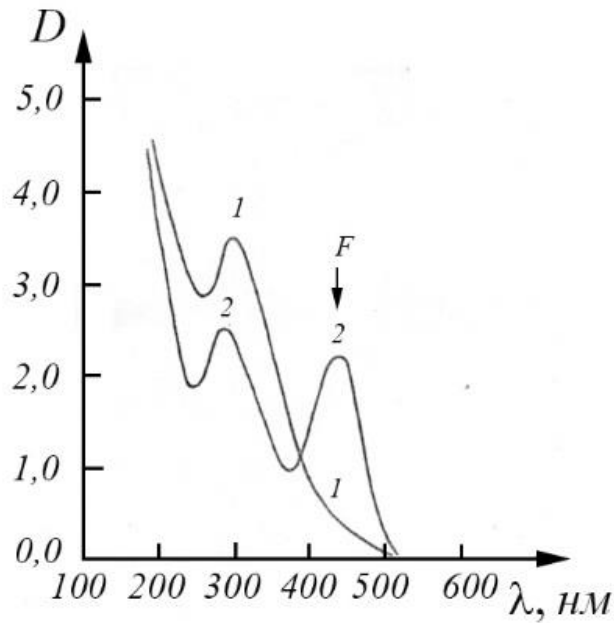


Рис. 3.12. Спектри поглинання кристалу $NaCl:MnCl_2 \cdot 4H_2O$:

- 1) після адитивного забарвлення;
- 2) після опромінення ультрафіолетовим світлом ($\lambda=200\div 350$ нм) при кімнатній температурі.

Що ж стосується методу запису [224–230], заснованого на властивостях центрів забарвлення змінювати орієнтацію під дією поляризованого світла, то інтерес викликаний до нього, в основному, тому, що процес запису і затирання в цьому випадку є чисто оптичними і явища втомі 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 3D 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 самодовільного затирання решітки.

Голографічний запис з використанням реакції фотоагрегації F центрів [217, 218, 232–237] при здійсненні її у області підвищених температур ($T > 150^\circ\text{C}$) 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) знаходяться у видимій області і спектрально перекриваються один з одним [238]. Тому голографічні решітки у всьому видимому оптичному діапазоні носять переважно амплітудний характер і, внаслідок цього, мають малу ДЕ (не більш 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 $T > 150^\circ\text{C}$ супроводжується створенням комплексів $CaOH$ або $Ca(OH)_2$ які поглинають у ІЧ області ($\lambda \approx 2800 \text{ нм}$) і просвітлення у видимій області в результаті такого перетворення досягає більш як 90% [96].

Наступний шлях усунення недоліків, що властиві даному способу запису, зводиться до пошуку умов, які дозволяють позбутися залишків світлочутливих F центрів у решітці. У повному обсязі таку задачу вдалось вирішити для $F \leftrightarrow X$ 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 випроміненням He-Ne лазеру необхідно здійснювати при температурі $270\div 320^\circ\text{C}$. Після запису в спектрі поглинання такої решітки відсутні F центри та 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, у порівнянні з іншими матеріалами, забезпечує дуже високу променеву стійкість при зчитуванні.

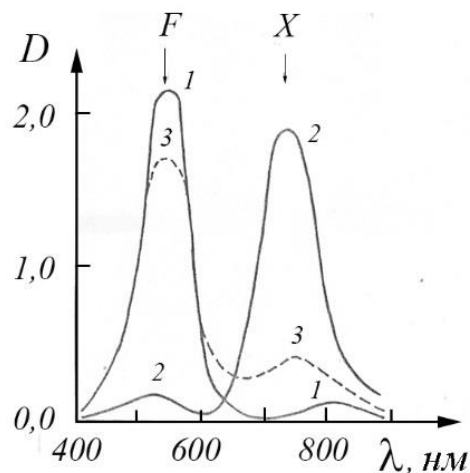


Рис. 3.13. Спектри поглинання кристалу KCl перед і після запису при $T=270^\circ\text{C}$ (криві зняті при кімнатній температурі): 1) загартований кристал перед записом; 2) спектр поглинання експонованої області; 3) спектр поглинання неекспонованої частини зразка.

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°C і

швидким охолодженням до кімнатної температури. Для з'ясування фізичних процесів у кристалі при запису і характеру 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, яка описана у розділі 3.2.2 [204, 249].

Як показали дослідження, решітки, що записані 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.

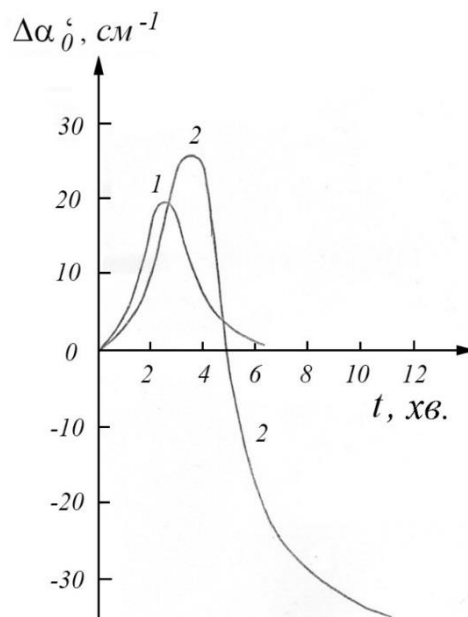


Рис. 3.14. Кінетика зміни амплітуди модуляції коефіцієнту поглинання ($\Delta\alpha'_0$) у процесі запису решітки в кристалах: 1) *KBr*; 2) *KCl*, *NaCl*. $\Delta\alpha'_0 = \Delta\alpha_0 \cos \Delta\psi$; $\Delta\alpha_0 > 0$, $\cos \Delta\psi = \pm 1$.

Спочатку у кристалі формується позитивна решітка ($\Delta\alpha'_0 > 0$), яка, досягнувши оптимальних параметрів, потім, через створення X центрів у всьому об'ємі кристала в областях 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 освітлених ділянок решітки у неосвітлені, у порівнянні з дифузією F центрів з неосвітлених до освітлених [242, 247, 248].

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 якій зміщено на π відносно розподілення інтенсивності записуючого світла (3.1) ($\Delta\alpha'_0 < 0$). При такому запису решітка досягає граничних характеристик, коли в її спектрі спостерігається тільки одна смуга поглинання, яка зумовлена X центрами [246] (Рис. 3.13, 3.15). Порівняння амплітудної модуляції ΔD_0 і середньої величини оптичної густини \bar{D} для решіток з досягнутою максимальною ДЕ виявило добрий збіг їх величин $\Delta D_0 \approx \bar{D}$ (Рис. 3.15) по всій досліджуваній нами спектральній області (400÷800 нм).

Освітлення таких решіток, які записані однорідним пучком світла, з рівною енергією при температурі запису не приводило до затирання решітки. Ці факти свідчать про те, що модуляція α негативної решітки зумовлена 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).

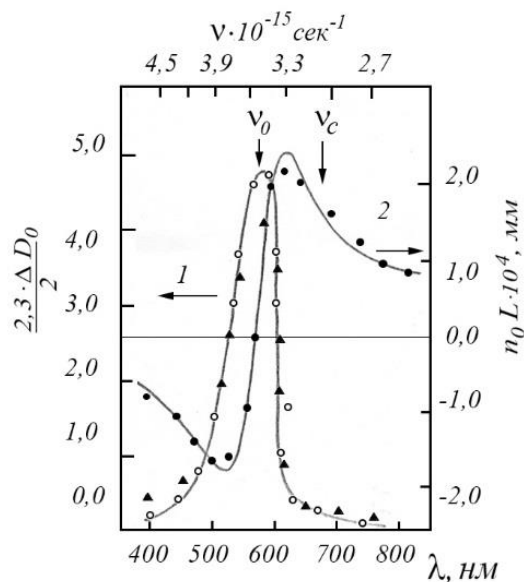


Рис. 3.15. Дисперсія ΔD_0 , Δn і \bar{D} в решітці (кристал $NaCl$).

Експериментальні значення: \circ – ΔD_0 ; \bullet – Δn ; \blacktriangle – \bar{D} .

Розрахункові криві за формулами: 1) (3.53); 2) (3.54).

Умова виникнення негативної решітки в кристалах KCl і $NaCl$ полягає у наявності 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 та X центри у цих областях руйнуються. Така дифузія у оптимальних умовах (температура, експозиція) може привести до повної руйнації X центрів у місцях максимуму освітленості. Звичайно, що цими процесами визначаються і умови отримання оптимальних голографічних характеристик ДЕ, дифракційна чутливість, недеструктивність зчитування і таке інше. Так, наприклад, при «замороженій» дифузії ($T < 220^\circ\text{C}$) відбувається перетворення F центрів у X центри під дією світла. Однак ДЕ записаних решіток була малою (менше 1%) і в центрах поглинання для цих решіток виявилось поглинання, яке 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, коли запис практично не відбувається, якою би великою не була експозиція. Невиконання закону взаємозалежності приводить до відхилення від синусоїдальної форми модуляції параметрів в решітці. Відомо, що граничне значення ДЕ для об'ємної амплітудної синусоїдальної решітки складає 3,7% [16]. Однак, якщо розрахувати ДЕ, використавши дані, які отримані з вимірювань $\Delta\alpha_0$ і Δn_0 в записаних решітках, то внесок амплітудної модуляції у повне значення ДЕ складає $\sim 6\%$ [198, 251]. Цей результат говорить про відхилення профілю решітки, яка 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 θ [176, 180, 253] і, отже, наведений вище розгляд у припущенні синусоїдальної решітки є коректним. Відновлені профілі решіток [197], що нормовані по середньому поглинанню, приведені на Рис. 3.16.

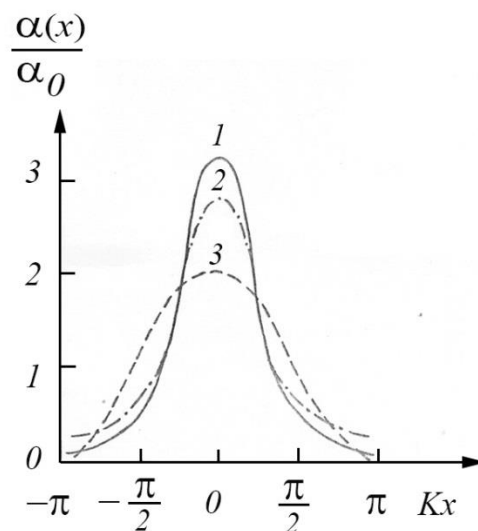


Рис. 3.16. Профіль решітки, нормованої за середнім поглинанням: 1) для кристалу $KCl:Na$; 2) для чистого KCl ; 3) для ідеальної решітки $1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right)$.

Так як Фур'є-синтез (тобто відновлення профілю решітки) є некоректною задачею, визначалась похибка вимірювання α_m і проводилась відповідна регуляризація [394]. 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, просторове 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 $(0, \infty)$ і, тобто, пов'язано зі зміною $\Delta\alpha$ у спектральних областях, не охоплених нашими вимірюваннями. Однак, у якій мірі значення Δn визначаються X смугою поглинання, можливо з'ясувати, якщо смугу поглинання апроксимувати на область довжин хвиль $(0, \infty)$ [159, 395].

З співвідношень Крамерса-Кроніга [396] слідує

$$n^2 - \frac{C}{2\omega} \frac{2,3 \cdot D}{L} - n_0^2 = \frac{2,3 \cdot C}{\pi L} \int_0^\infty \frac{2n \cdot D(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',$$

де $n = \bar{n} + \Delta n$; $D = \bar{D} + \Delta D$.

Приймаючи до уваги, що $\Delta n \approx \frac{C}{2\omega} \frac{2,3 \cdot D}{L} \ll \bar{n}$ і $\bar{n}^2 = n_0^2 + \frac{2,3 \cdot C}{\pi L} \int_0^\infty \frac{2n \cdot \bar{D}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$, отримаємо

$$\Delta n(\omega) = \frac{2,3 \cdot C}{\pi L} \int_0^\infty \frac{\Delta D(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.52)$$

Більш строгий розгляд [395] приводить до аналогічного виразу. Проведений аналіз дисперсії ΔD записаних нами голограм показали, що $\Delta D(\omega)$, можливо задовільно апроксимувати симетричною лоренцевою кривою:

$$\Delta D(\omega) = \frac{\Delta D_{max}}{1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{g^2 \cdot \omega^2}} \quad (3.53)$$

де ω_0 – частота, ΔD_{max} – оптична густина у максимумі, g – півширина смуги поглинання: $g = g_1 = 0,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ при $\omega \leq \omega_0$, $g = g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ при $\omega > \omega_0$ (Рис. 3.15, крива 1).

Підставивши (3.53) у (3.52), маємо

$$n(\omega) = \frac{2,3 \cdot C}{\pi L} \left\{ \int_0^{\omega_0} \frac{\Delta D_{max} \cdot g_1^2 \cdot \omega'^2}{[(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + g_1 \cdot \omega'^2] \cdot (\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' + \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{\Delta D_{max} \cdot g_2^2 \cdot \omega'^2}{[(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + g_2^2 \cdot \omega'^2] \cdot (\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \right\}.$$

Після інтегрування цього виразу, та якщо прийняти до уваги, що $g_1, g_2 \ll \omega_0$, отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta n(\omega) = & \frac{2,3 \cdot C}{2\pi L} \cdot \left(\frac{\Delta D_1}{g_1} + \frac{\Delta D_2}{g_2} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega^2} + \frac{2,3 \cdot C}{2\pi L} \\ & \cdot \left(\Delta D_1 \cdot \ln \frac{16 \cdot \omega_0^2}{g_1^2} - \Delta D_2 \cdot \ln \frac{16 \cdot \omega_0^2}{g_2^2} \right) \cdot \frac{\omega_0^2 + \omega^2}{2\omega_0 \cdot \omega^2} + \frac{2,3 \cdot C}{2\pi L} \\ & \cdot (\Delta D_2 - \Delta D_1) \cdot \ln \left| \frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0} \right|. \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\text{де } \Delta D_i = \frac{\Delta D_{max}}{1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{g_i^2 \cdot \omega^2}}.$$

На Рис. 3.15 (крива 2) приведена залежність $\Delta n(\omega)$, яка розрахована по (3.54) при $g_1 = 0,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_0 = 3,364 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\Delta D_{max} = 4,3$. Як виходить з Рис. 3.15, експериментальні значення, що отримані у відповідності зі (3.29), добре укладаються на розраховану залежність $\Delta n(\omega)$. Добре співпадіння спостерігалось 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, крім 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. В нашому випадку при температурі запису приблизно 300°C асиметрія смуги спостерігалась при часі експозиції $t > 2 \text{ хв}$. При менших t ми отримаємо симетричну полосу з $g_1 = g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Таким чином, вимірні значення Δn зумовлені тільки смугою поглинання X центрів і задовільно описується рівнянням (3.45). З урахуванням (3.45) є можливим означити умови, необхідні для отримання голограм з високим 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 досягнутою глибиною модуляції D . Тоді для вирахування ДЕ у виразі (3.20) можливо покласти $\bar{D} = \Delta D$. Характерні спектральні залежності ДЕ для випадків симетричної ($g_1 = g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$) і асиметричної ($g_1 = 0,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$) смуг поглинання, наведені на Рис. 3.17.

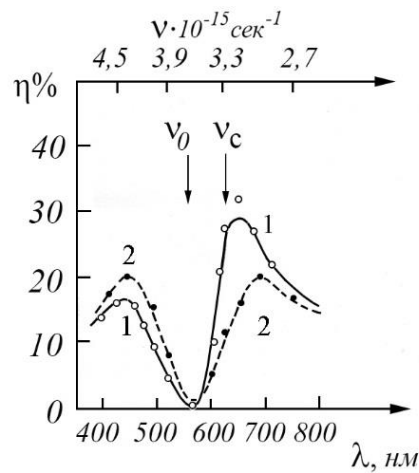


Рис. 3.17. Експериментальні (●, ○) та теоретичні (криві 1 і 2) спектральні залежності ДЕ (η) решіток для $\Delta D(\omega)$ у випадку смуг: ●, 1 – для симетричної смуги $\Delta D(\omega)$; ○, 2 – для асиметричної смуги $\Delta D(\omega)$.

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 ($\omega_c = 2,977 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$), оптимального і для зчитування голограм. Для вказаної частоти світла зчитування при різних значеннях ΔD_{max} були визначені максимуми η за перемінної g_1 при типовому значенні $g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ (Рис. 3.18, крива 2).

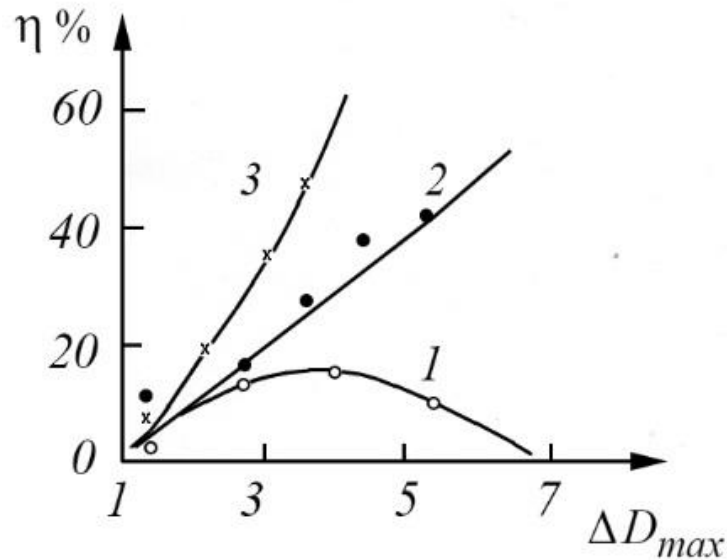


Рис. 3.18. Експериментальні (\circ , \bullet , \times) та теоретичні (криві 1, 2, 3) залежності ДЕ від амплітуди модуляції оптичної густини ΔD_{max} для $\Delta D(\omega)$ у випадку смуг: \circ , 1 – симетричної; \bullet , 2 – асиметричної; \times , 3 – $\Delta D(\omega_c) \approx 0$.

З цих результатів походить, що вибіркоче руйнування, ефект якого можливо урахувати зменшенням g_1 , забезпечує збільшення ДЕ на 10÷30% для практично реалізованих значень $\Delta D_{max} = 3 \div 4$. Зі збільшенням потужності випромінення і експозиції, дія вибіркового руйнування зводиться до більш селективного ослаблення смуги $\Delta D(\omega)$.

Вимірювання ДЕ за допомогою монохроматизованого природнього світла свідчить о підвищенні ДЕ, зумовленого сильним вибіркочним 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 для ідеалізованого випадку нескладно оцінити (Рис. 3.19): $\Delta D(\omega) = 0$ (фазова модуляція) при $\omega_c - \Delta\omega \leq \omega \leq$

$\omega_c + \Delta\omega$. У іншій області частот $\Delta D(\omega)$ при цьому описується формулою (3.53).

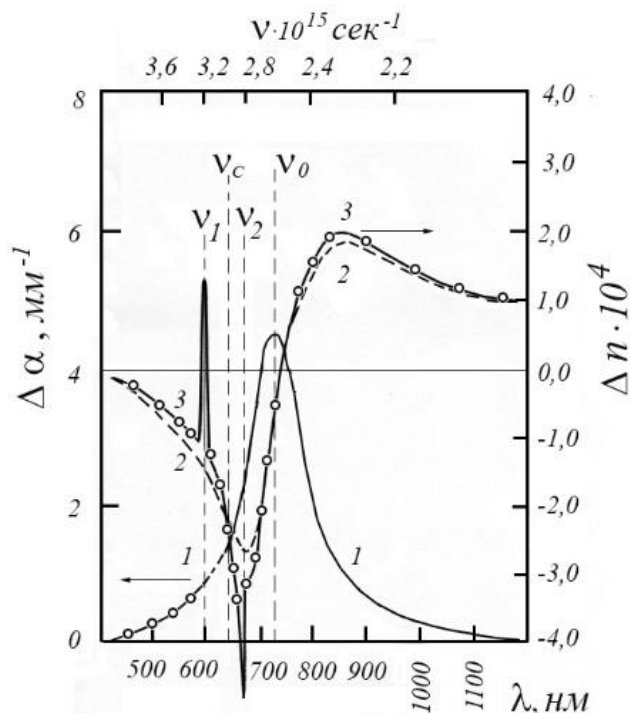


Рис. 3.19. Спектральні залежності $\Delta n(\lambda)$ у випадку вибіркової руйнації центрів колоїдного типу в KCl :

- 1 – спектральна залежність $\Delta\alpha(\lambda)$;
- 2 – спектральна залежність $\Delta n(\lambda)$, яка зумовлена асиметричною смугою з $g_1 = 0,4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ і $g_2 = 0,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ при $\omega_c = 2,62 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$;
- 3 – ідеалізований випадок повної вибіркової руйнації смуги у інтервалі частот $2,817 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \div 3,137 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

На Рис. 3.18 (крива 3) приведені розрахункові значення ДЕ для випадку при $g_1 = 0,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $g_2 = 0,48 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\Delta\omega = 0,16 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. 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, насамперед пов'язано 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 густина знебарвлення буде мати круті краї, то при $\Delta D_{max} = 4 \div 4,5$ ДЕ може досягти значення $\sim 60\%$.

Наприкінці відмітимо, що створення X центрів під дією лінійно-поляризованого випромінювання He-Ne лазера супроводжується появою дихроїзму [400–402] (Рис. 3.20) і двопронієзаломленням.

У аналізуємих умовах частинки еліпсоїдальної форми, утворені під дією записуючого лінійно-поляризованого світла, можуть бути зумовлені 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 лазера (створення X центрів у цьому випадку не приводить до дихроїзму кристалу). Вимірювання показали, що величина ДЕ решіток практично не залежить від поляризації записуючого випромінювання.

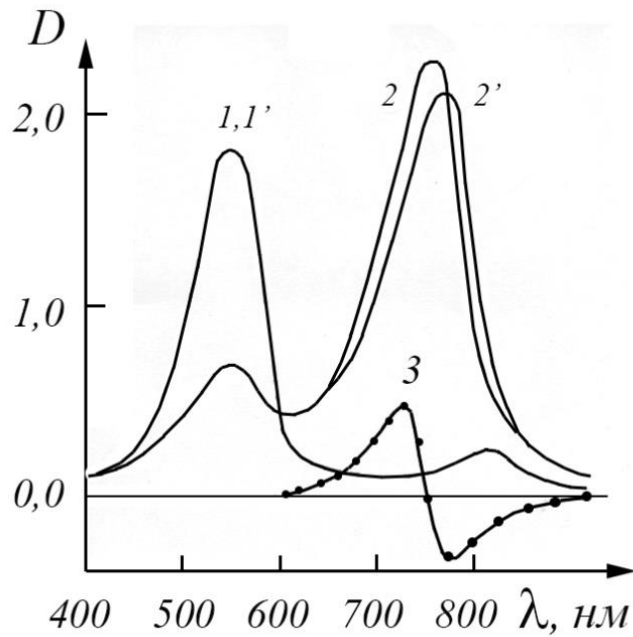


Рис. 3.20. Спектри поглинання кристалу KCl до (1, 1') і після (2, 2') запису голографічної решітки. 1, 2 і 1', 2' – виміряні лінійно-поляризованим світлом, електричний вектор якого паралельний (1, 1') і перпендикулярний (2, 2') електричному вектору записуючого променя, відповідно; 3 – крива дихроїзму (різниця кривих 2 і 2').

Таким чином, анізотропія, що спостерігається у X центрів, які утворюються в процесі $F \leftrightarrow X$ 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 $F \leftrightarrow X$ 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, зумовлений дифузійною відкачкою центрів забарвлення з областей максимумів інтерференційної картини.

ДЕ решіток, отриманих на основі $F \leftrightarrow X$ перетворення досягає 40% і характеризується великою кутовою селективністю ($\delta_0 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$). Недеструктивне зчитування можливо проводити світлом довжиною хвилі і потужності з видимого та ближнього ІЧ участків спектра при температурі аж до початку появи термічної нестійкості X центрів ($\sim 350^\circ\text{C}$). Реверсивність забезпечується шляхом підігріву кристалу до температур $\approx 400^\circ\text{C}$ і наступним загартуванням. Фазовий запис на основі $F \leftrightarrow X$ перетворення реалізується за рахунок аномальної дисперсії показника заломлення у X смугі, 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 $20 \div 25\%$. В принципі, за рахунок вибіркового руйнування центрів

забарвлення можливо отримати фазові решітки. Несінусоїдальність профіля решітки є природним наслідком дифузійного характеру процесу запису і також забезпечує підвищення ДЕ на $6 \div 12\%$.

3.3. Ефекти розсіяння у 3D пропускаючої дифракційної решітки.

При запису і відновленні 3D дифракційної решітки приходиться зіштовхуватись з такими несуттєвими для тонких решіток проблемами, як розсіяння світла у світлочутливому середовищі та пов'язані з цим крос- і інترمодуляційні шуми [262-264]. ДЕ в результаті цих процесів знижується, тому розсіяння, зазвичай, намагаються зробити як можливо меншим. З іншого боку, картини, що спостерігаються при розсіянні світла об'ємними решітками, є надзвичайно характерними і можуть суттєво полегшити юстування решіток. Це є важливим як для експериментальної роботи, так і для практичних застосувань, тому розглянемо такі явища.

Більшість наявних робіт присвячені дослідженню селективного розсіяння світла при реєстрації 3D динамічних решіток у фоторефрактивних кристалах двома пучками накачки [264–267]. Для вивчення ж ефектів розсіяння у стаціонарних решітках, які спостерігаються при їх відтворенні одним з пучків накачки, раніш застосовували спеціально виготовлені товстошарові емульсії, товщина яких додатково збільшувалась 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 виражено значно яскравіше, ніж у ХСН. Для розглянутого випадку, в основному, центрами, що розсіюють, є колоїдальні частки калію, які створюються у процесі запису в результаті коагуляції F центрів. Світло, що розсіюється від таких часток, має широкий кутовий спектр і, будучи когерентним, воно інтерферує з основними світловими пучками, та створює додаткову інтерференційну картину. Таким чином, при голографічному запису у 3D реєструючому середовищі поряд з основною решіткою повинна записуватися також і дифракційна розсіювача структура.

Дифракція світла на таких решітках характеризується складною дифракційною картиною, яка 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).

Якщо відновлюючий промінь падає перпендикулярно до решітки, симетрично записуючим промінням, то і картина дифракції буде симетричною (Рис. 3.21, *a*). 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.

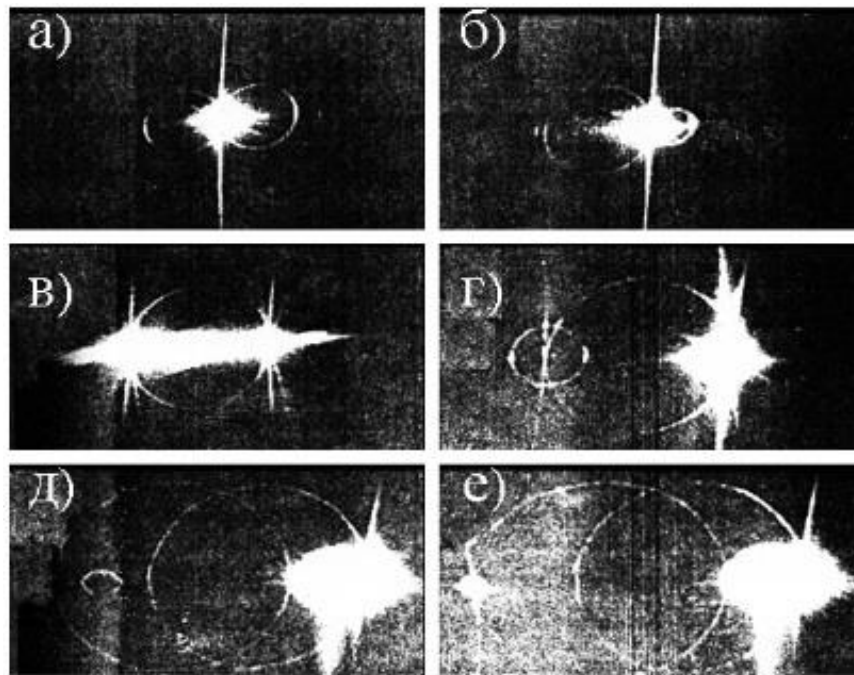


Рис. 3.21. Відновлюючий промінь лежить у площині записуючих промінів. Кут падіння φ змінюється від 0 до 2θ .
 а) $\varphi = 0$; б) $0 < \varphi < \theta$; в) $\varphi = \theta$; г), д) $\theta < \varphi < 2\theta$; е) $\varphi = 2\theta$.

Будемо наближати падаючий промінь до якого небудь з записуючих, тоді за мірою зміни кута φ одне коло буде зростати, а інше – зменшуватись (Рис. 3.21, б) і зникне зовсім, коли кут φ досягає бреггівського (θ). В 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 збільшенні кута φ дифракційна картина змінюється так, як показано на Рис. 3.21, г, д, е. Спочатку виникає кільце з центром у околі першого порядку дифракції (Рис. 3.21, г),

потім кільце поблизу нульового порядку дифракції i , наостанок, кільце 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, які записані на товстих фотографічних емульсіях, виявили тільки три кільця розсіювання. Поява третього кільця з центром у першому порядку дифракції пов'язана з несинусоїдністю решітки, включаючи до себе гармоніки вищих порядків з сильним зв'язком. Наші ж дослідження показали, що для несинусоїдних решіток з сильним зв'язком характерна поява не одного, а як мінімум двох додаткових кілець розсіювання.

Для пояснення явищ, які спостерігаються, зручно користуватись відомим у рентгенівській кристалографії методом Евальда, модифікованим Рагнарссоном [263]. Нескінченне безструктурне записуюче середовище у просторі фур'є-перетворення описується точкою, яку ми означимо як O . Кожний існуючий у середовищі промінь описується хвильовим вектором, напрямок розповсюдження якого співпадає з напрямком розповсюдження проміння, 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 відображені на Рис. 3.22, *а*.

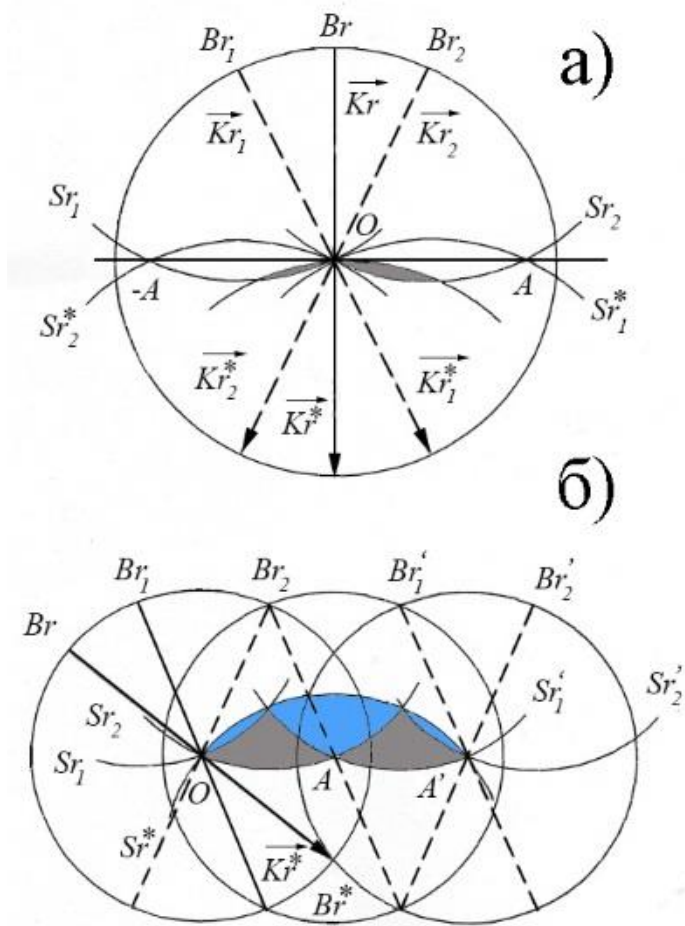


Рис. 3.22. Проекція сфери Евальда і хвильових векторів на площину записуючих променів: *a)* – синусоїдна решітка; *б)* – присутність вищих гармонік.

Штрихами означені хвильові вектори записуючих світлових полів $\vec{K}r_1$ і $\vec{K}r_2$, що падають на реєструюче середовище, яке розташоване у центрі сфери O , та розсіяваних середовищем уперед \vec{K}^*r_1 , \vec{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,*a*, які відображені дугами Sr_1, Sr_2 і S^*r_1, S^*r_2 .

У реєструючому середовищі ці чотири хвильових вектора існують одночасно і завдякі когерентності також присутні суми і різниці векторів. Нас цікавлять тільки різниці між початковими і розсіяваними уперед хвильовими векторами, які відображають стаціонарне гармонічне розподілення інтенсивності поля та є векторами голографічної решітки. Тоді просторовий спектр основної (крос-решітки) буде представлено трьома точками A , O , $-A$ (Рис. 3.22, *a*).

Просторовий спектр шумових решіток більш складний. Початки усіх хвильових векторів решіток лежать 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 променя $\vec{K}r_1$ з розсіяним уперед променем $\vec{K}r_2$. Відповідно сфери Sr_2 і S^*r_2 є результатом інтерференції променя $\vec{K}r_2$ з розсіяним уперед променем $\vec{K}r_1$. В околі точки O буде також спектральна область, яка пов'язана з інтермодуляційними шумами, які ми не розглядаємо.

Зчитування голограми ілюструється наступним чином. Частина відновлюючого пучка $\vec{K}r$ (Рис. 3.22, *a*), яка проходить крізь голограму, представлена хвильовим вектором \vec{K}^*r і досягає спостерігача у своїй кінцевій точці B^*r . Сфера хвильового вектора \vec{K}^*r навколо точки B^*r , у цьому випадку, перетне спектральні сфери Sr_1 і Sr_2 , по двом колам. Початки всіх відновлених хвильових векторів будуть лежати у точках перетинання, а кінці – у точці B^*r , яка відповідає виконанню умов

Брегга для дифракції на записаній структурі, що розсіює. Тому спостерігач бачить два світлих кільця по різні боки променя, який є відновлюючим (Рис. 3.21, *a*, *б*).

Поява третього і четвертого кілець розсіювання пов'язана з несинусоїдністю решітки. Якщо врахувати присутність вищих гармонік, то голограма описується вже не однією сферою Евальда, а трьома. Дві додаткові сфери зсунуті відносно першої на вектор крос-решітки, тобто побудовані з першого і другого порядків дифракції A і A' , відповідно.

Якщо кут падіння відновлюючого променя більше бреггівського, то сфера хвильового вектору \vec{K}^*r навколо точки B^*r перетне за колами вже чотирех 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, *a*, *б*, крім двох кілець розсіяння, спостерігається ще вертикальна лінія. Ми вважаємо, що ця лінія відповідає перетинанню сфери S^*r хвильового вектору \vec{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 записуючих променів (Рис. 3.22). Центральна же вертикальна лінія на Рис. 3.21, *a*, є накладенням двох інших кілець і її поведінка при поворотах відновлюючого променя повністю підтверджує таке припущення (Рис. 3.23, *a*). Коли відновлено перший порядок дифракції, то в силу симетричності аналогічні лінії проходять і крізь нього.

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 схрещені дуги (Рис. 3.23, а) і кут між ними пропорційний куту відхилення відновлюючого пучку, а кільця розсіяння, у свою чергу, у першому наближенні, зберігають свої геометричні розміри, зміщуються уверх або донизу відповідно.

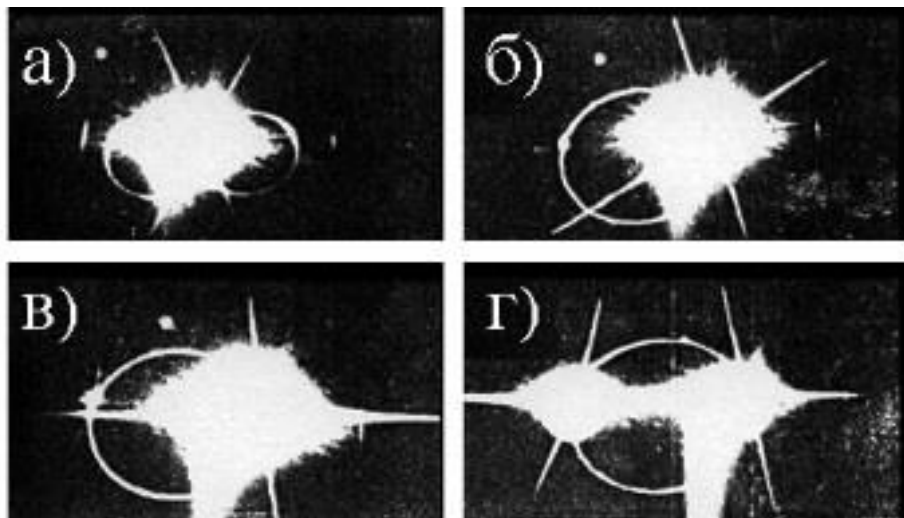


Рис. 3.23. Відновлюючий промінь вилучений з площини записуючих променів. Кут падіння φ у площині променів, що записують, та змінюється від 0 до бреггівського (θ):

а) $\varphi = 0$; б) $0 < \varphi < \theta$; в) $\varphi \approx \theta$; г) $\varphi > \theta$.

Хід зміни дифракційної картини у цьому випадку при обертанні решітки навколо вісі, яка перпендикулярна до площини падіння записуючих променів, показана на Рис. 3.23, а, б, в, г. За початкове положення, обрано зображення, при якому спостерігається симетрична картина дифракції (Рис. 3.23, а). При обертанні решітки діаметр одного кільця розсіяння збільшується, а другого зменшується (Рис. 3.23, б). Коли кут падіння

відновлюючого проміння наближається до бреггівського, одна зі схрещених 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 дифракції максимальна) смуга становиться 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 промінів, 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 3D голограми реальних об'єктів, які мають достатні кутові розміри, як це було показано у [269]. Однак у цьому випадку довжина цієї лінії у виді смуги відновленого зображення обмежено розмірами об'єкту. У нашому ж випадку, оскільки голограма розсіяного світла еквівалентна голограмі дуже широкого дифузно розсіюючого об'єкту, ця лінія спостерігається повністю, так же як і парна їй, проходить крізь нульовий порядок.

Крім розглянутих дуг і кілець у дифракційній картині спостерігається також слабкі лінії, які є аналогами відомих у рентгенівській кристалографії ліній Косселя. Вони проходять

паралельно один одному крізь $+1 - \text{й}$ і $-1 - \text{й}$ 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 ($\lambda = 488 \text{ нм}$), а зчитаної красним ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$).

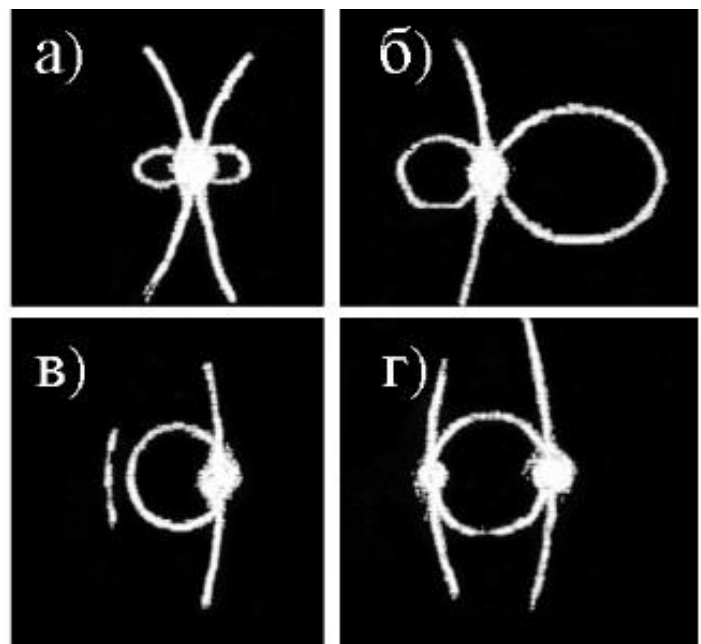


Рис. 3.24. Картини розсіювання для голограми, що записана синім лазером ($\lambda = 488 \text{ нм}$), а зчитана красним ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$).

Промінь, що відновлює, лежить у площині записуючих променів: а) $\varphi = 0$; б), в) $0 < \varphi < \theta$; г) $\varphi = \theta$.

Тоді радіус сфери S^*r хвильового вектору \vec{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) перетворюється у дуги (Рис. 3.24, а), поведінка яких при повороті (Рис. 3.24, б, в, г) повністю відповідає нашій моделі.

Таким чином, як слідує з отриманих результатів, при голографічному записі у 3D реєструючому середовищі формується розсіювача структура, дифракція на який характеризується значно більш широким спектром властивостей, ніж спостерігаєма у тонких або товстошарових голограмах [263]. Записана структура, що розсіює 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 попередню юстировку глибоких голограм, що є важливим, так як їх кутова селективність може складати менш 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 ширина. У нашому випадку для орієнтації можна використовувати не тільки обертання і зміну ширини цієї лінії, яка, у шумових голограмах, має 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 3D ПРОПУСКАЮЧИХ ДИФРАКЦІЙНИХ СТРУКТУР

Тривимірні 3D пропускаючи дифракційні структури оптичного діапазону, які являють собою комбінацію з найпростіших 3D пропускаючих голографічних дифракційних решіток (ПГДР), в порівнянні з 2D дифракційною решіткою, забезпечили їм при дифракції світла придбання наступних відмінних властивостей [177, 178, 182, 190, 270]:

- при дифракції монохроматичного світла на 3D ПГДР спостерігається тільки один дифракційний максимум i , отже, в результаті дифракції утворюються тільки два промені – проходячий та дифрагований;

- при зміні кута падіння проміння на 3D ПГДР 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 3D ПГДР, дифракція спостерігається тільки для світла p eV ної довжини хвилі, що задовольняє умові Брегга.

Наявність таких відмінних властивостей у 3D ПГДР 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 розгляду є оптоелектронні пристрої,

запропоновані нами [278-285], в яких ГОЕ представляють собою 3D ПГДР.

4.1. Пристрій для амплітудної модуляції і фазово-амплітудного перетворення світлової хвилі.

Істотним елементом 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 інші [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 3D ПГДР, яка полягає в залежності величини інтенсивності світлових потоків, що вийшли з решітки: I_D – дифрагованого і I_P – проходячого, від кута падіння $\varphi = \theta + \delta$ на нього вхідного світлового потоку I_0 . Для випадку чисто фазової решітки з ДЕ $\eta = 0,5$ (50%), такі залежності представлені на Рис. 4.1.

Криві 1 і 2 відповідно з [278] описуються формулами:

$$I_{\Pi} = (1 - k) \cdot I_0 \cdot \left[\cos^2(\xi^2 \cdot \delta^2 + \nu^2)^{\frac{1}{2}} + \xi^2 \delta^2 (\xi^2 \cdot \delta^2 + \nu^2)^{-1} \sin^2(\xi^2 \cdot \delta^2 + \nu^2)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (4.1)$$

$$I_{\text{Д}} = (1 - k) \cdot I_0 \cdot \left[\sin^2(\xi^2 \cdot \delta^2 + \nu^2)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot \left(1 + \frac{\xi^2 \cdot \delta^2}{\nu^2} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

де $\xi = \frac{2\pi\bar{n}L \cdot \sin \theta}{\lambda}$, $\nu = \arcsin \left[\frac{I_{\delta}(\theta)}{I_0 \cdot (1-k)} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \arcsin[\eta]^{\frac{1}{2}}$, \bar{n} – усереднений показник заломлення решітки, L – товщина решітки, λ – довжина хвилі модульованого випромінювання, k – коефіцієнт відбиття решітки.

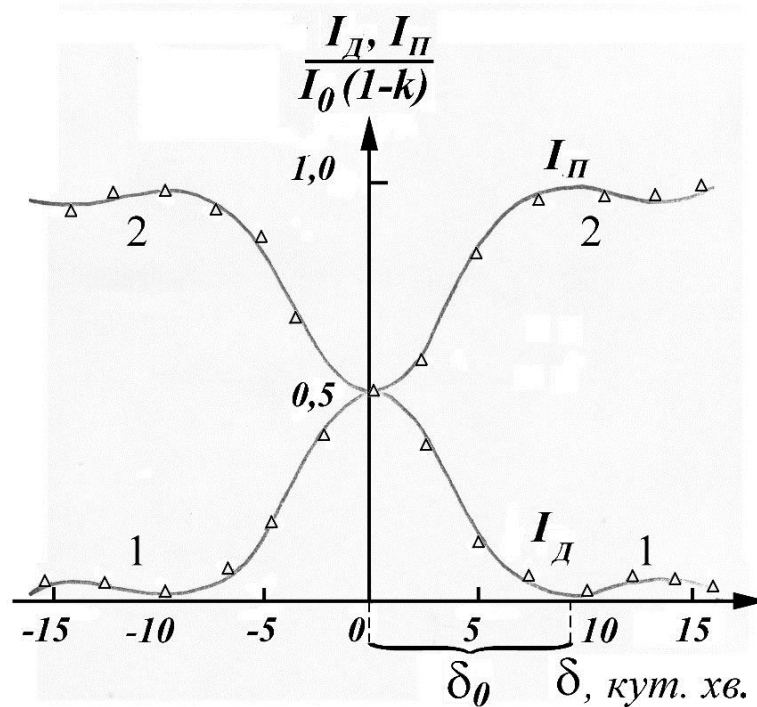


Рис. 4.1. Кутова залежність світлових потоків від зміни кута падіння, освітлюючого решітку світлового потоки I : 1 – дифрагованого $I_{\text{Д}}$; 2 – проходячого $I_{\text{П}}$. Теоретичні розрахунки за

формулами (4.1) і (4.2) – суцільна лінія, символом Δ , позначені експериментальні значення.

Модуляція інтенсивності дифрагованого і проходячого оптичного випромінювання відбувається в результаті зміни за часом 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 орієнтацією, за часом, решітки, щодо падаючого проміння;

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 ($\lambda=632,8$ нм) для першого випадку, коли в якості модулятора використана 3D ПГДР з кутовою селективністю $\delta_0 = 9$ кут. хв. і ДЕ $\eta = 0,5$ (50%).

Модулюючим сигналом є змінна напруга синусоїдальної форми, що подається на поворотний пристрій на якому закріплена решітка.

Як впливає з Рис. 4.2, (крива 1) фаза промодульованого світлового сигналу не залежить від амплітуди і частоти модуляції. Такої властивості не має, наприклад, у акустооптичному способі модуляції, який 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].

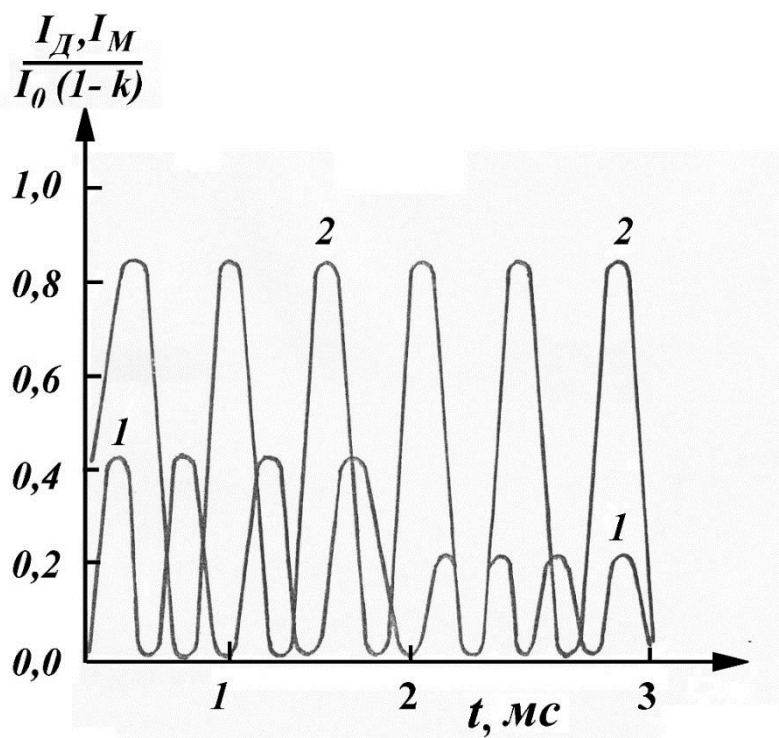


Рис. 4.2. Модуляційний світловий потік: 1 – I_D за однопромен eVo ю схемою, 2 – I_M за двопромен eVo ю схемою.

Розглянутий спосіб модуляції, також 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 3D ПГДР з ДЕ $\eta = 100\%$ (за умови, що $k = 0$).

Виготовлення таких 3D ПГДР є досить складним і не завжди технічно здійсненним завданням. Однак, якщо для модуляції використовується оптичне випромінювання, що володіє в деякий мірі просторовою когерентністю, то за допомогою стаціонарної 3D ПГДР 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_D або I_{Π} , які, в свою чергу, за допомогою дзеркал пропускаються через 3D ПГДР в зворотному напрямку, так як це показано на Рис. 4.3.

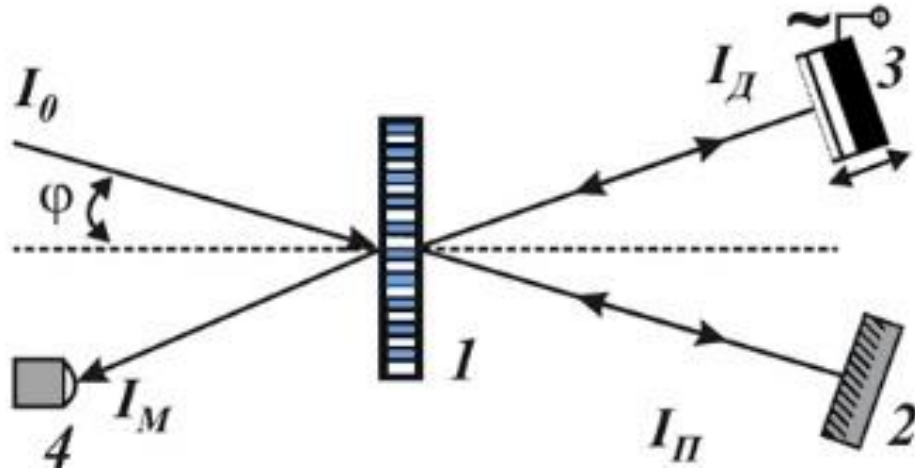


Рис. 4.3. Двопромен *eVa* схема модуляції оптичного випромінювання: 1 – 3D ПГДР; 2 – дзеркало; 3 – дзеркало на п'єзокераміці; 4 – фотоприймач.

Як видно з цього рисунку вийшовший з решітки пучок I_M є результатом інтерференції двох пучків, одного що пройшов – $I_{\Pi}(L)$ і дифрагованого $I_D(L)$. Отже, в цьому випадку для амплітуди A_M вийшовшого з решітки пучка I_M можемо записати:

$$A_M = A_D(L)e^{-i(\Phi_{\Pi}-\Delta\varphi)} + A_{\Pi}(L)e^{-i\Phi_D}, \quad (4.3)$$

де $A_D(L)$ і Φ_{Π} – амплітуда і фаза пройшовшого через решітку пучка I_{Π} . $A_{\Pi}(L)$ і Φ_D – амплітуда і фаза дифрагованого на решітці пучка I_D ; $\Delta\varphi$ – фазова неузгодженість між пучками I_D і I_{Π} , що створена п'єзокерамікою (Рис. 4.3).

У разі чисто фазової 3D ПГДР для амплітуд $A_D(L)$ і $A_{\Pi}(L)$ відповідно до [182] маємо:

$$A_{\text{Д}}(L) = A_{\text{Д}} \cos \nu, \quad (4.4)$$

$$A_{\text{П}}(L) = iA_{\text{П}} \sin \nu. \quad (4.5)$$

Підставляючи (4.4) і (4.5) в (4.3) і помножити $A_{\text{М}}$ на комплексно сполучену величину $A_{\text{М}}^*$, після нескладних перетворень для інтенсивності вийшовшого з решітки пучка $I_{\text{М}}$ отримуємо:

$$\begin{aligned} I_{\text{М}} &= A_{\text{М}}A_{\text{М}}^* \\ &= I_{\text{Д}}\cos^2\nu + I_{\text{П}}\sin^2\nu \\ &\quad - 2(I_{\text{Д}}I_{\text{П}})^{\frac{1}{2}}\cos\nu\sin\nu\sin(\Phi_{\text{П}} - \Phi_{\text{Д}} - \Delta\varphi) = \\ &= 2I_0(1 - k)\eta(1 - \eta)[1 - \sin(\Phi_{\text{П}} - \Phi_{\text{Д}} - \Delta\varphi)]. \end{aligned}$$

Дифрагований пучок $A_{\text{П}}(L)$ формується в результаті відбиття пучка $I_{\text{П}}$ від оптично більш густих площин решітки, де $n = (\bar{n} + \Delta n)$. Відомо [192], що в цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і отже $(\Phi_{\text{П}} - \Phi_{\text{Д}}) = \pi$ тоді для $I_{\text{М}}$ остаточно отримуємо:

$$I_{\text{М}} = 2I_0(1 - k)\eta(1 - \eta)[1 - \sin(\Delta\varphi)]. \quad (4.6)$$

Як впливає 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: $I_{\text{М}} = I_0$, тобто 100%.

На Рис. 4.2, (крива 2) показана залежність інтенсивності випромінювання He-Ne лазера $I_{\text{М}}$ від зміни фаз одного з пучків $I_{\text{Д}}$, або $I_{\text{П}}$, для 3D ПГДР, з $\eta = 50\%$. Зміна фази здійснювалась електрооптичним пристроєм або дзеркалом, закріпленим на п'єзокераміці. Як відображено на Рис. 4.2, величина модульованого

сигналу, в нашому випадку, не досягає 100% по відношенню до падаючого світлового потоку, а становить $\approx 85\%$. Це пов'язано з втратами, які відбуваються при відбитті світлового потоку від 3D ПГДР та дзеркал, а також з недостатньо точним узгодженням хвильових фронтів світлових потоків I_D і I_P .

Представляється можливим застосовувати такі пристрої і у 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 та втрату в інтенсивності [12, 284]. При використанні даної схеми на основі 3D ПГДР 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-доплерівській 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 3D ПГДР у передаючих трактах оптичних систем лазерних доплерівських анемометрів (ЛДА) показано на Рис. 4.4, *а*, а у інверсно-диференційній схемі приймального тракту ЛДА на Рис. 4.4, *б*.

Як погодить з Рис. 4.4, *б*, використання 3D ПГДР забезпечує два незалежні канали для вмикання приймачів випромінювання і,

відповідно, високу роздільну здатність. Лабораторні випробування показали, що на частоті доплерівського сигналу 100 кГц роздільна здатність становить величину менше 1 кГц . Від значення цього параметра залежить точність вимірювання частоти доплерівського сигналу, а, отже, точність вимірювання швидкості.

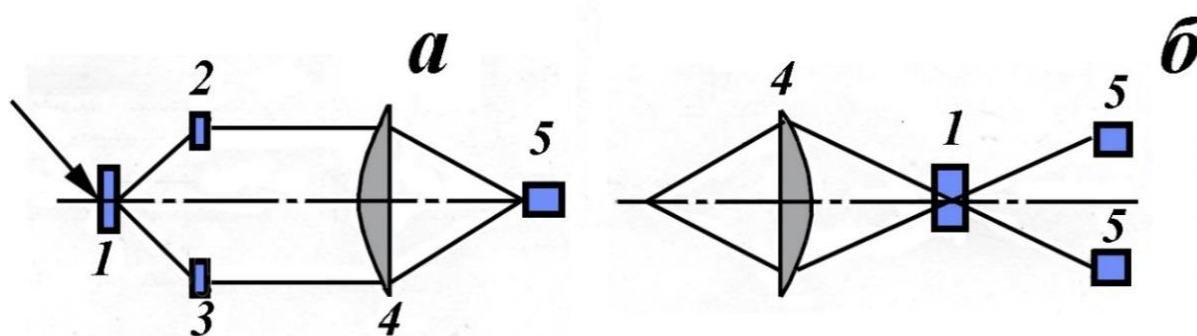


Рис. 4.4. Схема використання 3D ПГДР у передавальних (а) і приймальних (б) трактах ЛДА: 1, (2), (3) – 3D ПГДР, 4 – лінзи, 5 – фотоприймачі.

Відмінними рисами оптичних схем ЛДА з використанням решітки є:

- простота і деш *e*Визна у виготовленні (особливо в 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 роздільноздатних елементів, що містять в об'ємі декілька підрешіток).

Застосування комбінацій 3D ПГДР, записаних в об'ємі одного реєструючого середовища [174, 288, 289], дозволяє легко реалізувати багатокomпонентні лазерні доплерівські 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 рівні, 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 вимірювання лінійних переміщень, що використовують методи, описані в [279, 280], і точність яких складає кілька ангстрем.

Зазначені методи засновані або на вимірюванні зсуву 3D ПГДР, яка жорстко закріплюється на переміщуваному об'єкті, щодо інтерференційної картини, яка утворена сходженням двох лазерних променів, які перетинаються, під кутом Бреґга для даної 3D ПГДР (контактний метод), або вимірюванні лінійного переміщення

об'єкта безконтактним методом, коли 3D ПГДР 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.

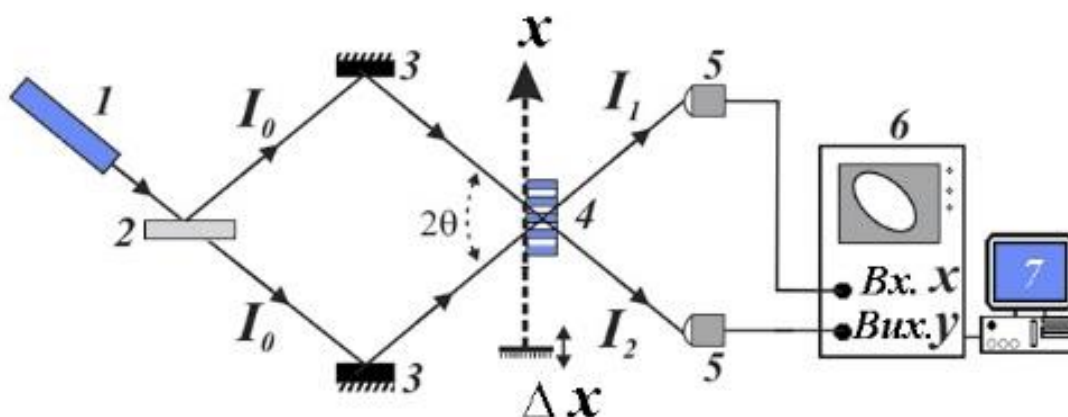


Рис. 4.5. Принципова схема вимірювання лінійних переміщень (контактний метод):

1 – лазер; 2 – поділювач; 3 – дзеркала; 4 – 3D ПГДР; 5 – фотоприймачі; 6 – осцилограф; 7 – аналізатор.

Найкращі результати досягаються, якщо 3D ПГДР записується інтерференційним полем, відносно якого і відбувається переміщення 3D ПГДР. 3D ПГДР, яка використовується повинна бути амплітудно-фазовою, амплітудна складова решітки дозволяє прибрати н e Визначеність напрямку зсувів, але вона не має бути значною (щоб не дуже знижувати ДЕ решітки).

Як походить з теорії дифракції на 3D ПГДР (див. 3.2.2), інтенсивності виходячих з решітки променів I_1 і I_2 (Рис. 4.5), які по-

різному залежать від зсуву Δx 3D ПГДР, відносно зчитуваної інтерференційної картини, та визначаються виразами

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) [ch2\nu_\alpha - sh2\nu_\alpha \cos\Delta\varphi - \sin 2\nu \sin\Delta\varphi], \quad (4.7)$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) [ch2\nu_\alpha - sh2\nu_\alpha \cos\Delta\varphi + \sin 2\nu \sin\Delta\varphi], \quad (4.8)$$

де: $\nu_\alpha = \frac{\Delta\alpha_0 L}{2 \cos\theta}$; $\nu = \frac{\pi\Delta n_0 L}{\lambda \cos\theta}$; I_0 – інтенсивність падаючих променів, що утворюють інтерференційну картину, яка є зчитуваної; θ – кут, під яким падають на решітку промені I_0 , що є для неї брегівським 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, зумовлена зміщенням решітки на Δx вздовж вісі Ox ; $d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$ – період решітки.

Аналіз залежностей I_1 і I_2 від фазової неузгодженості $\Delta\varphi$ і, дає змогу отримання аналізатором (7) (Рис. 4.5) значень зсуву решітки (об'єкту) Δx яке вираховується шляхом обробки на комп'ютері згідно до формул (4.7) і (4.8).

Розглянемо тепер, яку криву буде описувати кінець вектора I , якщо його проекції на вісі Ox і Oy задаються значеннями I_1 і I_2 , які відображені 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_α) і фазового (ν) внеску у дифракцію. Тому, в цьому випадку кінець вектору I , якщо його проекції подати на входи "x" і "y" осцилографа (6) (Рис. 4.5) задаються значеннями I_1 і I_2 , які відображені формулами (4.7) і (4.8) завжди знаходяться на прямій OO_1 , що проходить через початок координат під кутом 45° (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).

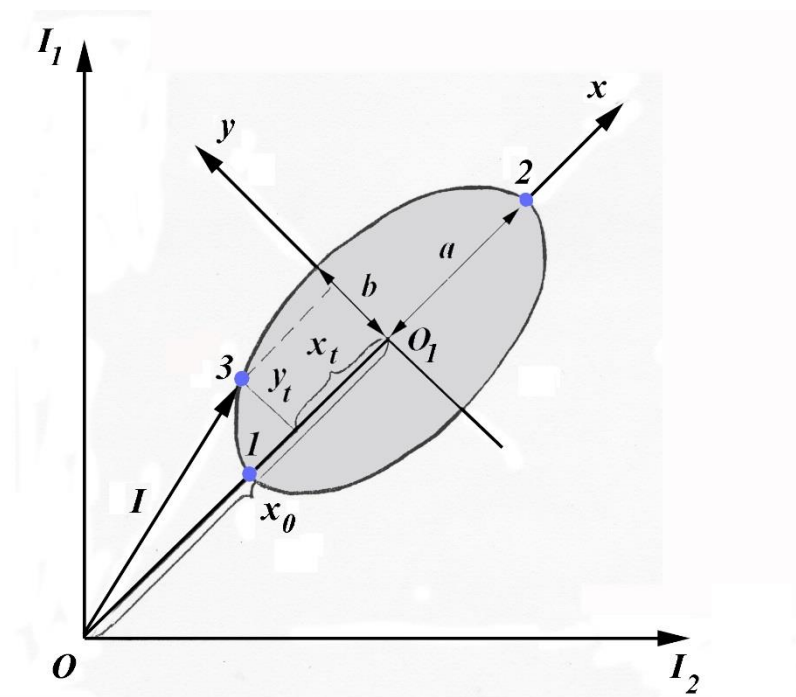


Рис. 4.6. Траєкторія, яку описує кінець вектора I при зміні фазової неузгодженості між пучками від 0 до 2π .

Якщо ж перейти до системи координат у який вісь Ox співпадає з прямою OO_1 , а її початок зміщений відносно точки O (Рис. 4.6) на відрізок $OO_1 = x_0$:

$$x_0 = \sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{ch}2\nu_\alpha,$$

тоді координати "x" і "y" будь якої точки в цій системи координат задаються виразами

$$x = -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{sh}2\nu_\alpha \cos\Delta\varphi, \quad (4.9)$$

$$y = -\sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu \sin\Delta\varphi. \quad (4.10)$$

Звідси, виключаючи $\Delta\varphi$, отримаємо, траєкторію, яку описує кінець вектора I , при зміні $\Delta\varphi$ від 0 до 2π , яка є еліпсом:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1, \quad (4.11)$$

де

$$a = \sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \operatorname{sh}2\nu_\alpha, \quad (4.12)$$

$$b = \sqrt{2}I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right) \sin 2\nu. \quad (4.13)$$

Якщо визначити для цього еліпса величини піввісей "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 3D ПГДР (об'єкта) відносно положення, при якому $\Delta\varphi = 0$ (точка 1 на Рис. 4.6)

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta x}{d} = \operatorname{arctg}\left(\frac{y_t}{x_t} \cdot \frac{a}{b}\right).$$

Звідси

$$\Delta x = d \cdot \operatorname{arctg}\left(\frac{y_t}{x_t} \cdot \frac{a}{b}\right). \quad (4.14)$$

Вимірювання значно спрощуються, якщо підібрати 3D ПГДР, для якої $a = b$, а траєкторія є колом. У цьому випадку маємо

$$\Delta x = d \cdot \operatorname{arctg} \left(\frac{y_t}{x_t} \right). \quad (4.15)$$

Напрямок зсуву 3D ПГДР по вісі Ox визначається 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:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta x) &= d \sqrt{\left(\frac{1}{1 + \left(\frac{y_t}{x_t} \right)^2} \right)^2 \frac{\Delta y_t^2}{x_t^2} + \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{y_t}{x_t} \right)^2} \right)^2 \frac{y_t^2}{x_t^2} \Delta x_t^2} \\ &= \frac{d}{1 + \left(\frac{y_t}{x_t} \right)^2} \sqrt{\sigma^2 \frac{y_t^2}{x_t^2} + \sigma^2 \frac{y_t^2}{x_t^2}} = \frac{\sqrt{2} d \sigma \frac{y_t}{x_t}}{1 + \left(\frac{y_t}{x_t} \right)^2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

З (4.16) виходить, що максимальна похибка виходить при $\frac{y_t}{x_t} = 1$ і становить:

$$\Delta(\Delta x)_{max} = \frac{d\sigma}{\sqrt{2}}. \quad (4.17)$$

У працюючому макеті пристрою нами використовувалася 3D ПГДР, 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 3D ПГДР з використанням цифрового вводу в ЕОМ становила $\sigma \leq 10^3$. Як випливає з (4.17), максимальна похибка вимірювання в цьому випадку

$$\Delta(\Delta x)_{max} \approx 0,32 \text{ нм} = 3,2 \text{ \AA}.$$

При використанні 3D ПГДР з меншим періодом точність вимірювання може бути істотно підвищена. Як виходить з літературних джерел [86], не складає труднощів отримання 3D ПГДР з періодом $d \approx 200$ нм. Для таких решіток максимальна похибка вимірювання лінійних переміщень складе

$$\Delta(\Delta x)_{max} \approx 0,14 \text{ нм} = 1,4 \text{ \AA}.$$

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 віброзахисність, відсутність конвективних потоків в повітрі, для особливо точних вимірювань необхідно вакуумування всієї системи.

Необхідно відзначити, що описуваний метод, завдяки використанню двох паралельних каналів, має велику точність, та 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 інших методів, існуючих в наш час.

4.2.2. Безконтактний метод вимірювання лінійних переміщень у нанометровому діапазоні.

Особливість згаданого в попередньому розділі оптичного методу вимірювання лінійних переміщень об'єкта з точністю до декількох ангстрем базується на вимірюванні зсуву 3D амплітудно-фазової ПГДР, яка жорстко пов'язана з об'єктом у полі незалежно створеної інтерференційної картини. Однак, у багатьох випадках, розташувати дифракційну решітку безпосередньо на об'єкті і забезпечити необхідний хід променів крізь неї затруднено або взагалі неможливо, наприклад, при вимірюванні лінійного переміщення будь-якого елемента (деталі) всередині працюючого блоку або конструкції. У таких ситуаціях потрібний пристрій, який дозволив би вимірювати лінійне зміщення об'єкта безконтактним методом, принцип реалізації якого показаний на Рис. 4.7.

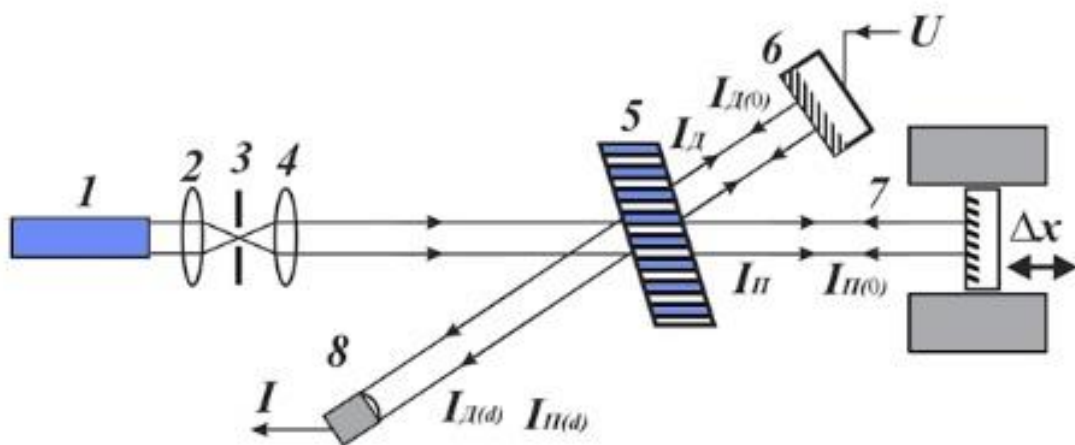


Рис. 4.7. Принципова схема вимірювання лінійних переміщень

безконтактним методом: 1 – лазер; 2, (4) – лінзи; 3 – діафрагма; 5 – 3D ПГДР; 6 – дзеркало; закріплене на п'єзокераміці; 7 – об'єкт з дзеркально відбиваючою поверхнею; 8 – фотодіод.

I – вихідний сигнал, що надходить з фотодіоду (8) до комп'ютера.

Як і в попередньому випадку метод заснований на властивості 3D ПГДР, що полягає в залежності величини інтенсивності вийшовшого з решітки світлового потоку I від фазової неузгодженості $\Delta\varphi$ між пучками, що падає на 3D ПГДР [274].

У нашому випадку (Рис. 4.7), падаючими на 3D ПГДР (5) пучками є $I_D(0)$ і $I_P(0)$, відповідно, обернений дзеркалом (6) дифрагований решіткою промінь I_D і відбитий об'єктом (7), пройшовший раніше без відхилення крізь 3D ПГДР промінь I_P . 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 3D ПГДР, повинні бути спрямовані суворо під кутом Бреґга до 3D ПГДР, яка використовується в даному конкретному випадку. Фазова неузгодженість $\Delta\varphi$ між пучками $I_D(0)$ і $I_P(0)$ створюється в результаті зсуву об'єкта (7) (Рис. 4.7).

При зазначених умовах вийшовший з решітки і падаючий на фотодіод (8) пучок I (Рис. 4.7) є результатом інтерференції двох суміщених пучків: проходячого $I_D(L)$ і відбитого об'єктом, а потім дифрагованого $I_P(L)$; отже, в цьому випадку для амплітуди A

пучка, що вийшов з решітки I можемо записати:

$$A = A_d(L)e^{-i(\Phi_d - \Delta\varphi)} + A_{\Pi}(L)e^{-i\Phi_{\Pi}}, \quad (4.18)$$

де $A_{\Pi}(L)$ і Φ_{Π} – амплітуда і фаза діфрагованого на 3D ПГДР пучка $I_{\Pi}(0)$; $A_d(L)$ и Φ_d – амплітуда і фаза проходячого через 3D ПГДР пучка $I_d(0)$; $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x + \Delta\varphi_0$ – фазова неузгодженість між пучками $I_d(0)$ і $I_{\Pi}(0)$, 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 3D ПГДР пучками можна отримати, якщо використовувати чисто фазові 3D ПГДР [274], тобто решітку, в якій зміни зазнає лише показник заломлення решітки [275]. Тоді в разі чисто фазової 3D ПГДР для амплітуд $A_d(L)$ і $A_{\Pi}(L)$ відповідно до [182] маємо

$$A_d(L) = A_d \cos \nu, \quad (4.19)$$

$$A_{\Pi}(L) = iA_{\Pi} \sin \nu, \quad (4.20)$$

де $\nu = \arcsin\left(\eta^{\frac{1}{2}}\right)$, η – ДЕ 3D ПГДР.

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 3D ПГДР, I можна представити у вигляді:

$$I = AA^* = I_d \cos^2 \nu + I_{\Pi} \sin^2 \nu - 2(I_d I_{\Pi})^{\frac{1}{2}} \cos \nu \sin \nu \sin(\Phi_{\Pi} - \Phi_d - \Delta\varphi) =$$

$$= 2I_0 \eta(1 - \eta)[1 - \sin(\Phi_{\Pi} - \Phi_{\text{Д}} - \Delta\varphi)].$$

Тут було враховано, що решітка чисто фазова і, отже, $I_{\text{Д}} = I_0 \eta$, а $I_{\Pi} = I_0(1 - \eta)$.

Дифрагований пучок $I_{\Pi}(L)$ формується в результаті відбиття пучка $I_{\Pi}(0)$ від оптично більш густих площин 3D ПГДР, де $n = (\bar{n} + \Delta n)$, тут \bar{n} – усереднений показник заломлення 3D ПГДР. В цьому випадку при відбитті відбувається втрата напівхвилі і, отже, $(\Phi_{\Pi} - \Phi_{\text{Д}}) = \pi$, тоді для I остаточно отримуємо

$$I = 2I_0 \eta(1 - \eta)(1 - \sin\Delta\varphi),$$

або з урахуванням того, що $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x + \Delta\varphi_0$,

$$I = 2I_0 \eta(1 - \eta) \left[1 - \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta x + \Delta\varphi_0 \right) \right]. \quad (4.21)$$

Як виходить 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).

Для реалізації даного способу в схемі пристрою, яка показана на Рис. 4.7, нами була використана 3D ПГДР, яка створена за методикою, що описана в [279]. ДЕ (η) 3D ПГДР 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 градуовального графіка $\Delta x(U)$ за величиною напруги U , що подається на п'єзокераміку. Градуовальний графік будувався з використанням зображеного на Рис. 4.5 методу вимірювання Δx , де в якості об'єкта

використовувалась градуйована п'єзокераміка, на поверхні якої закріплювалася 3D ПГДР. В експерименті, щоб уникнути похибок, пов'язаних з гістерезисними явищами, зміна величини напруги U , яка керує зміщенням п'єзокераміки, здійснювалася в тому ж напрямку, що і при калібруванні – від менших значень до більших. Сигнал I 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 впливає з (4.21). Це зумовлено втратами при відбитті світла від поверхні 3D ПГДР та дзеркал і недостатньо точним початковим узгодженням хвильових фронтів світлових потоків I_d і I_p . Всі ці фактори при виведенні формули (4.21) нами не враховувалися, так як вони не носять принципового характеру і на результатах вимірів не позначаються, таким чином, з урахуванням зазначених обставин для визначення зміщення Δx , можна скористатися формулою

$$I = \frac{I_{max}}{2} \cdot \left[1 - \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta x + \Delta \varphi_0 \right) \right], \quad (4.22)$$

де I_{max} – максимальна величина вимірюваного сигналу.

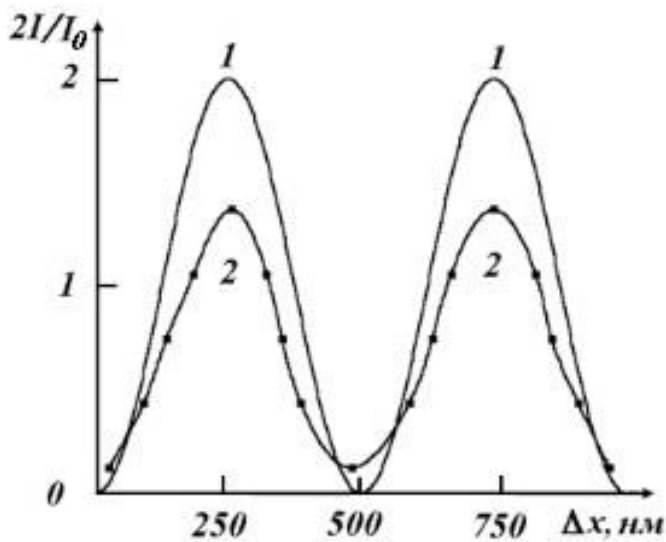


Рис. 4.8. Залежність величини вихідного сигналу I з фотодіода (8) (Рис. 4.7) від зсуву Δx об'єкта.

1 – крива, розрахована по формулі (4.21), за умови, що $\eta = 0,5$, $\Delta\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$.

2 – експериментально отримана крива.

Початкову фазу неузгодженості $\Delta\varphi_0$ між пучками $I_D(0)$ і $I_{II}(0)$ за допомогою дзеркала (6) (Рис. 4.7), закріпленого на п'єзокераміці, задають, такою, щоб вона дорівнювала $\pi/2$, за абсолютною величиною значення. В цьому випадку, при зміщенні об'єкта, що дорівнює нулю ($\Delta x = 0$), вихідний сигнал I з фотодіоду (8) також буде дорівнюватиме нулю, а формула (4.22) приймає вид

$$I = \frac{I_{max}}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta x\right) \right]. \quad (4.23)$$

На Рис. 4.9 суцільна крива відображає теоретичну залежність $\frac{2I}{I_{max}}(\Delta x)$, яка розрахована за формулою (4.23), а точки відповідають значенням Δx і $\frac{2I}{I_{max}}$, що отримані експериментально.

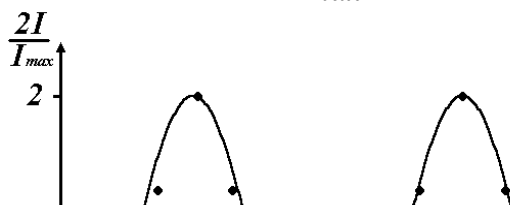


Рис. 4.9. Залежність величини вихідного сигналу I з фотодіоду (8) (Рис. 4.7) від зсуву Δx об'єкта.

Як походить з Рис. 4.9, теоретично розраховані за формулою (4.23), і експериментально виміряні значення $\frac{2I}{I_{max}}$ для конкретних величин Δx знаходяться у досить добрій узгодженості (як і на Рис. 4.8, крива 2, зміщення Δx визначалася за величиною керуючої напруги U , яка 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 складає $\Delta x_T = \lambda$.

За умови, якщо I знаходиться в межах від нуля до I_{max} , (при $|\Delta\varphi_0| = \frac{\pi}{2}$), зміщення Δx об'єкта відображається формулою

$$\Delta x_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\arccos \left(1 - \frac{2I}{I_{max}} \right) \right]. \quad (4.24)$$

У разі, коли I знаходиться в межах від I_{max} до нуля, а $|\Delta\varphi_0| = \frac{\pi}{2}$, зміщення об'єкта надається формулою

$$\Delta x_2 = \frac{\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2\pi} \left[\arccos \left(1 - \frac{2I}{I_{max}} \right) \right] = \frac{\lambda}{2} + \Delta x_1. \quad (4.25)$$

Визначити в якому інтервалі зміни знаходиться вимірюваний сигнал I , можна за знаком похідної функціональної залежності $I(\Delta x)$, що задається формулою (4.22). Якщо $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x} > 0$, то має місце перший варіант, якщо ж $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x} < 0$, то другий.

Таким чином, процес вимірювання переміщення Δx об'єкта зводиться до наступного: зміщенням дзеркала (6) (Рис. 4.7) намагаємося отримати 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 $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x}$. Якщо $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x} > 0$, то переміщення визначається за формулою $\Delta x = n\lambda + \Delta x_1$. Якщо ж $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x} < 0$, то за формулою $\Delta x = n\lambda + \Delta x_2 = n\lambda + \frac{\lambda}{2} + \Delta x_1$.

Всі ці обчислення виконує комп'ютер, та видає кінц *e*Вий результат.

Якщо напрямок переміщення об'єкта змінюється на протилежний, то це можна зафіксувати по зміні знака похідної $\frac{dI(\Delta x)}{d\Delta x}$ 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 яка визначається 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 використуванні потужності лазерного випромінювання ≈ 5 мВт відносно похибку вимірювань $\frac{|\Delta I|}{I_{max}}$ можна оцінити не гірше, ніж $\approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ [275]. Тоді, за умови, що $\lambda = 632,8$ 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

$$\Delta(\Delta x_1) = \frac{\lambda}{2\pi} \left| \left[\arccos \left(1 - \frac{2I}{I_{max}} \right) \right]' \Delta I \right| = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\frac{2|\Delta I|}{I_{max}}}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{2I}{I_{max}} \right)^2}}.$$

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 який комп'ютер, за допомогою відповідного контролера 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 $I_D(0)$ і $I_{II}(0)$ 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. Таки результати мають бути предметом подальших досліджень.

4.3. Багатоканальний спектрорадіометр і світлоподілювач з керованим співвідношенням розділених пучків в інтервалі $0 \div 1$.

Оптичні елементи, отримані методами голографної 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 радіометрі [283] нами застосований ГОЕ, який використовується одночасно як модулятор (як це було описано в розділі 4.1), і як диспергуюча система.

У пропонованому варіанті ГОЕ є композицією 3D ПГДР, послідовно або одночасно зареєстрованих голографічним методом із загальним опорним пучком в об'ємі реєструючого середовища.

Вектори 3D ПГДР орієнтуються таким чином, щоб забезпечити необхідну просторову орієнтацію розділених пучків. При потраплянні колімованого пучка світла від випромінюючого об'єкта на ГОЕ, кожна 3D ПГДР, по-різному орієнтована до падаючого проміння, 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 визначених довжинах хвиль (Рис. 4.10).

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.

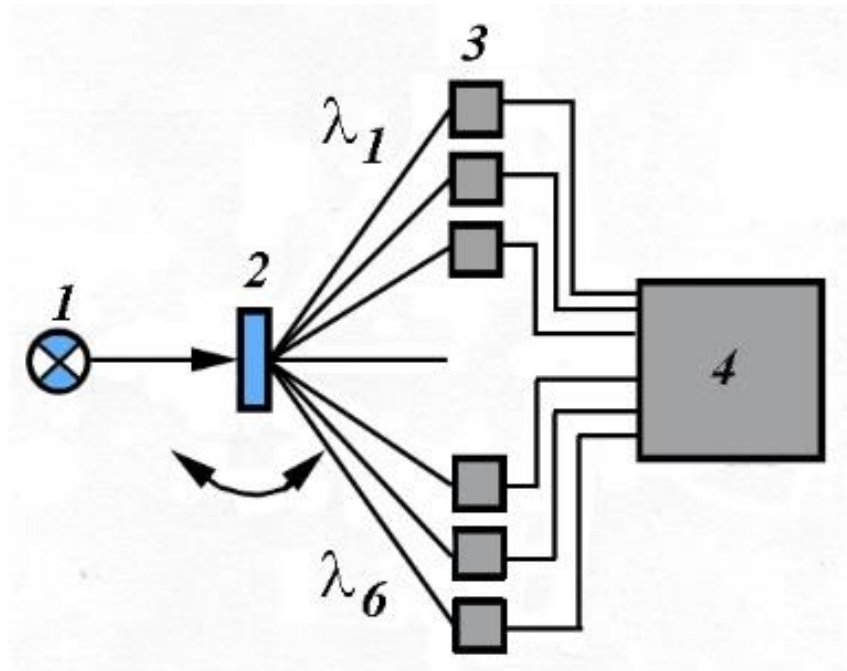


Рис. 4.10. Принципова схема багатоканального спектро радіометра з ГОЕ: 1 – джерело світла; 2 – ГОЕ; λ_i , $i = 1, \dots, n$ – довжини хвиль виділеного світлового потоку; 3 – фотоприймачі; 4 – аналізатор.

Коливання ГОЕ з частотою ω забезпечує модуляцію інтенсивності з тією ж частотою. Частота ω підбирається так, щоб забезпечити необхідну часову роздільну здатність приладу (інтервал частот $10 \div 10^4$ Гц). Суміщення в одному ГОЕ диспергуючої системи і модулятора, працюючого від малопотужного генератора, що зумовлює 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 $0 \div 1$. Керування інтенсивностями розділених пучків здійснюється зміною орієнтації ГОЕ відносно падаючого на

нього променя. Якщо пучок необхідно розділити на два променя, то достатньо використовувати тільки одну 3D ПГДР. Промені, що розділені, в цьому випадку, є пройшовший і дифрагований пучки [282]. Великою перешкодою даного світлоподільвача є те, що напрямок поширення проходячого і дифрагованого пучків не змінюється при повороті ГОЕ.

4.4. Оптиелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень і візування.

4.4.1. Оптиелектронні пристрої для вимірювання кутових переміщень по одній координаті.

В даний час високоточні дистанційні вимірювання кутових зсувів, головним чином, проводяться за допомогою оптико-електронних кутовимірювальних систем (ОЕКС), в основу яких покладено автоколімаційний спосіб вимірювання [287].

Суть цього способу полягає в тому, що світловий потік з відомою орієнтацією надсилається 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 цього 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, який 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, досягли своєї границі 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 наш 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 3D ПГДР, так як саме 3D ПГДР має ту властивість, що при зміні кута падіння предметного променя на 3D ПГДР (внаслідок, наприклад, повороту контрольованого об'єкта) відбувається зміна інтенсивності проходячого і дифрагованого променів без зміни їх просторового розташування. Криві кутових залежностей інтенсивностей пройшовшого I_{Π} (4.1) і дифрагованого $I_{\text{Д}}$ (4.2) променів повністю визначаються параметрами 3D ПГДР і для 3D ПГДР з дифракційною ефективністю $\eta = 100\%$ зображені на Рис. 4.11. Безпосереднє використання залежностей (4.1) або (4.2) для визначення кутового зміщення об'єкта δ , по зміні інтенсивності проходячого I_{Π} 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 $I_D(\delta)$ і, отже, в цій області, вимірювання характеризуються великою нелінійністю і не виразні щодо напрямку зміщення об'єкта вправо або вліво.

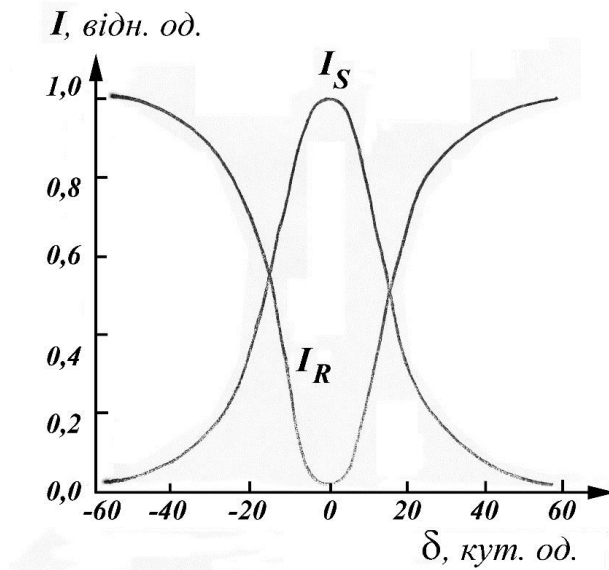


Рис. 4.11. Кутові залежності I_{Π} і I_D для решіток з $\eta = 100\%$.

Зазначені недоліки можуть бути усунені, якщо для вимірювань використовувати різницю інтенсивностей пройшовшого і дифрагованого променів $\Delta I = I_{\Pi} - I_D$ [281]. Для чисто фазової решітки з $\eta = 100\%$ ця залежність представлена на Рис. 4.12.

В даному випадку за нуль відліку приймається положення, коли інтенсивності I_{Π} і I_D однакові, і різниця $\Delta I = 0$ (рівень перетину кривих I_{Π} і I_D на Рис. 4.11). Як можливо побачити з Рис. 4.12 залежність $\Delta I(\delta)$ поблизу $\Delta I = 0$ носить лінійний характер, а напрямок кутового зміщення вправо або вліво відрізняється знаком вихідного сигналу ΔI .

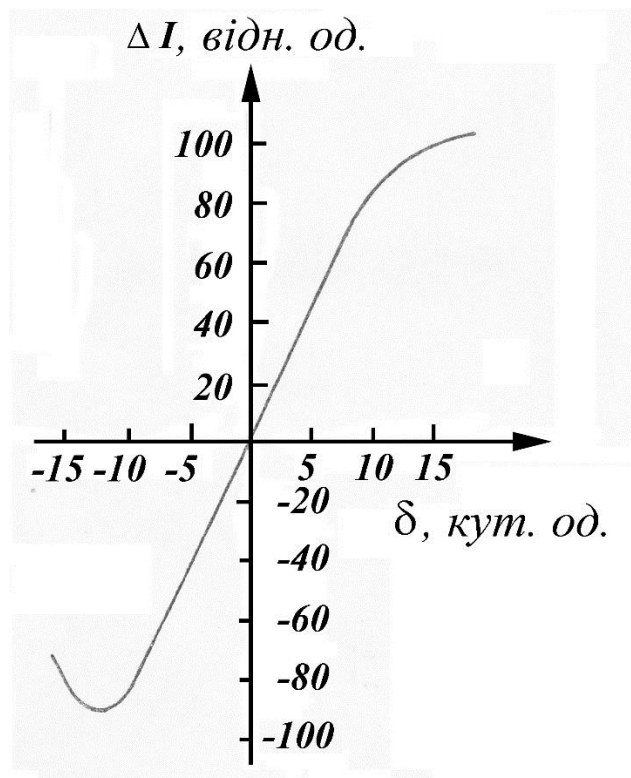


Рис. 4.12. Кутова залежність $\Delta I = I_{\Pi} - I_{Д}$. (Кутові залежності I_{Π} і $I_{Д}$ зображені на Рис. 4.11).

Найбільший лінійний діапазон і симетричні границі вимірювання в цьому випадку досягаються при перетині кривих кутових залежностей I_{Π} і $I_{Д}$ за рівнем 0,5 максимального значення. Ця умова виконується лише для решіток з $\eta = 100\%$, з меншою дифракційною ефективністю перетину кривих залежностей I_{Π} і $I_{Д}$ не симетричні щодо максимальних значень (Рис. 4.13) і лінійний діапазон вимірювань зменшується. Збереження всіх властивостей диференційного методу вимірювань для 3D ПГДР з $\eta = 100\%$, також можливо, якщо для вимірювань кутового зміщення використовувати ГОЕ, який є комбінацією двох 3D ПГДР, контури яких перетинаються на рівні 0,5 максимального значення пучків, що дифрагують, і записані у одній і тій ж області світлочутливого

середовища [293]. У цьому випадку, в якості інформаційного сигналу можливо використовувати, наприклад, різницю інтенсивностей дифрагованих пучків на відповідних 3D ПГДР (Рис. 4.14). Оптична і електрична схема такого пристрою представлена на Рис. 4.15.

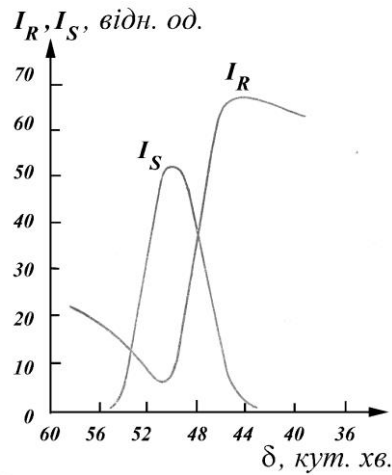


Рис. 4.13. Кутові залежності I_{Π} і I_{Δ} для 3D ПГДР з $\eta = 35\%$.

Однак зміною інтенсивності пучка I_{Π} або чутливості фотоприймача доволі просто криву I_{Π} змістити паралельно донизу і забезпечити перетин кривих I_{Π} і I_{Δ} по рівню 0,5 максимального значення I_{Δ} і тим самим відновити колишній діапазон вимірювань.

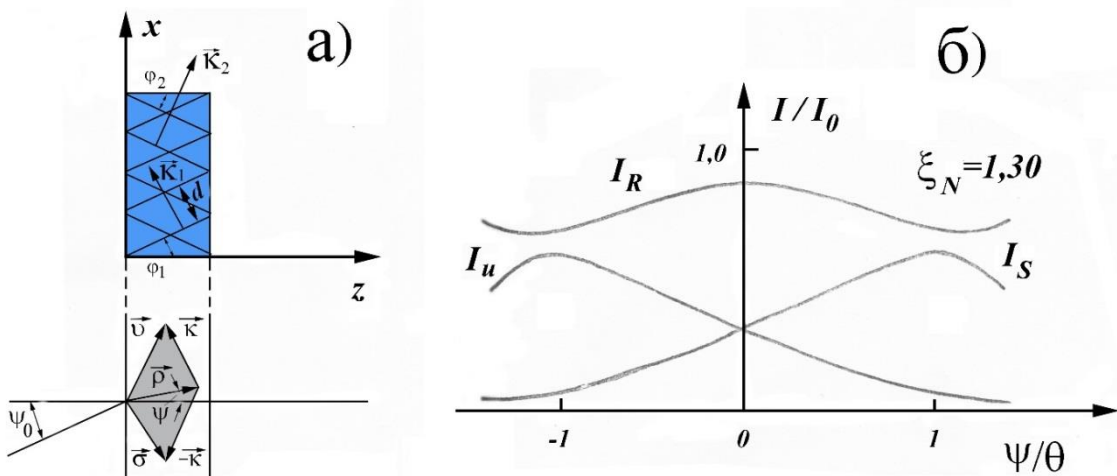


Рис. 4.14. а) векторна схема, що пояснює дифракцію світла на комбінації двох 3D ПГДР; б) залежність інтенсивностей пучка що проходить I_R і дифрагованих пучків I_S і I_u від кута падіння світла ψ , який нормовано на кут Брегга θ .

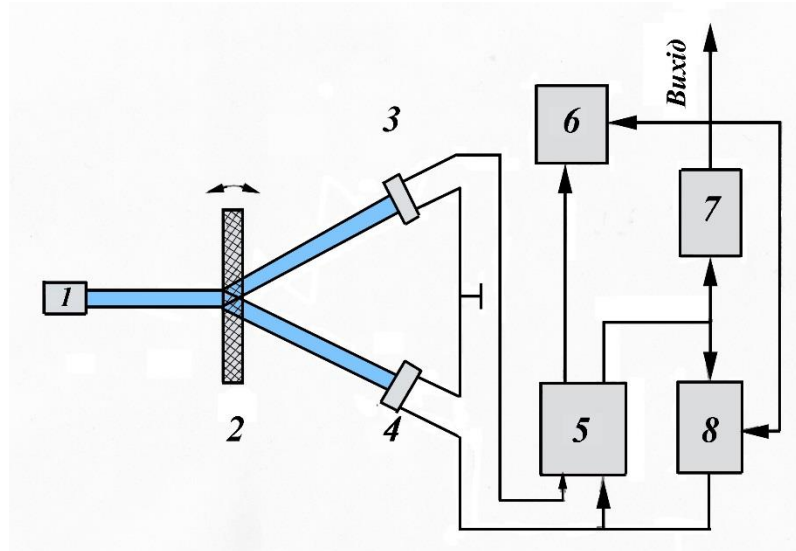


Рис. 4.15. Принципова схема кутовимірювального пристрою: 1 – випромінювач; 2 – ГОЕ; 3, (4) – фотоприймачі; 5 – диференційний підсилювач; 6 – вузол індикації; 7 – трьохстабільний компаратор; 8 – регулятор підсилення.

Пристрій працює наступним чином. Світловий потік від випромінювача (1) падає на ГОЕ (2), кутове розташування площини якого відносно оптичної вісі світлового потоку і є об'єктом вимірювання. Два дифрагованих пучка, що вийшли з ГОЕ реєструються фотоприймачами (3) і (4), які увімкнені за диференційною схемою. Сигнал, що виходить з диференційного підсилювача (5) потрапляє на вузол індикації (6) і трьох стабільний компаратор (7) для зв'язку з регулятором підсилення (8), який

вимкнено у ланцюг зворотного зв'язку диференційного підсилювача, та здійснює коригування чутливості пристрою.

ГОЕ (2) виконаний у вигляді комбінації двох 3D ПГДР, з однаковими періодами d і кутами нахилу площин штрихів

$$\varphi_1 = -\varphi_2 = \varphi = \xi_N \frac{d}{\pi L} + \frac{\lambda}{2d\bar{n}}, \quad (4.26)$$

де $\xi_N = 0,9 \div 1,3$ – сталий множник; L – товщина 3D ПГДР; λ – довжина хвилі у повітрі; \bar{n} – середній показник заломлення 3D ПГДР.

Виготовлення ГОЕ відбувається на пристрої принципова схема якої зображена на Рис. 4.16.

Під час першої експозиції 3D світлочутливе середовище (4) освітлюється двома плоскими хвилями (22) і (23), що падають від кутами β_1 і β_2 , та визначені співвідношеннями

$$\beta_{1,2} = \arcsin \left[\bar{n} \sin \left(\varphi \pm \arcsin \frac{\lambda_r}{2d\bar{n}} \right) \right], \quad (4.27)$$

де λ_r – довжина хвилі лазерного випромінювання, яке проводить запис. При цьому записується перша 3D ПГДР. 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 3D ПГДР.

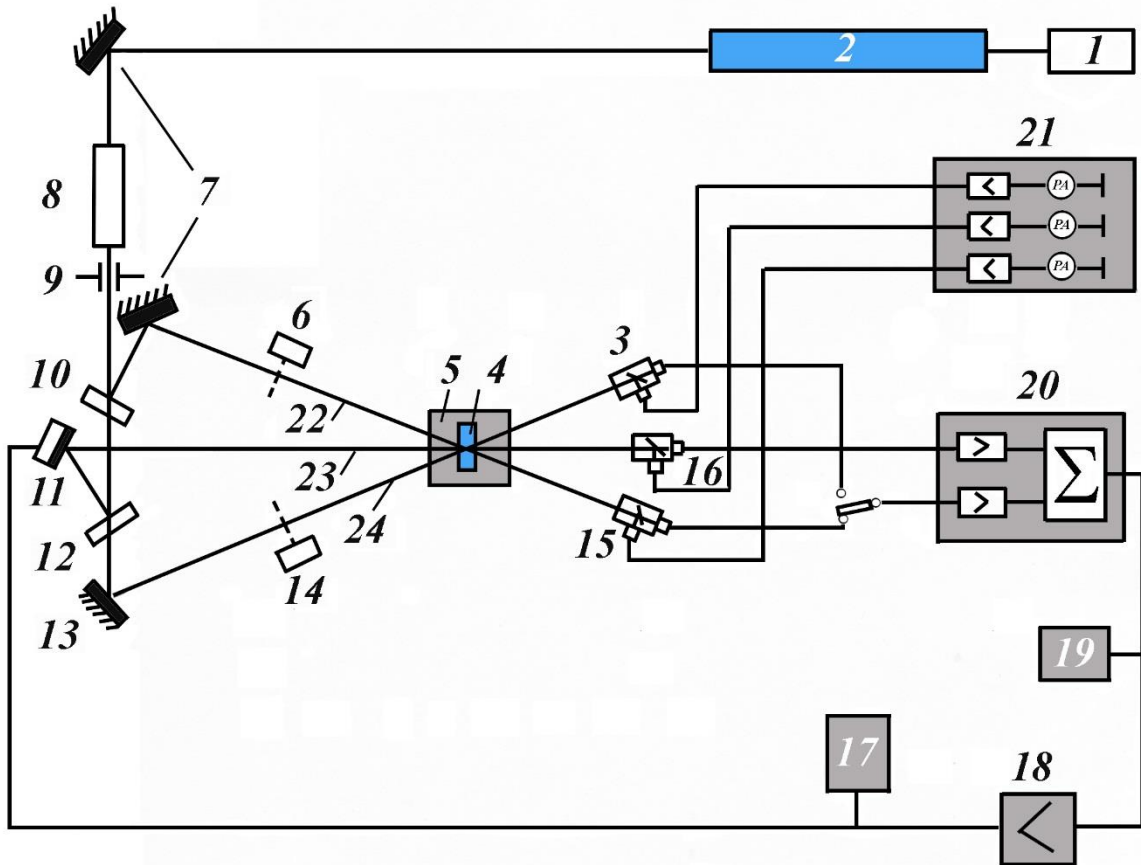


Рис. 4.16. Принципова схема пристрою для запису ГОЕ: 1 – блок живлення лазеру; 2 – лазер; 3, (15), (16) – фотодіоди; 4 – об’ємне світлочутливе середовище; 5 – піч-термостат, яку встановлено на поворотному столі; 6, (14) – затвори; 7, (13) – дзеркала; 8 – розширювач пучка; 9 – діафрагма; 10, (12) – світлоподілювач; 11 – дзеркало, що закріплене на п’єзокерамиці; 17, (19) – осцилографи; 18, (20), (21) – електронні блоки системи стабілізації і визначення голографічних характеристик підрешіток; 22, (23), (24) – пучки, що проводять запис.

Просторове розподілення показника заломлення ГОЕ описується виразом

$$n(\vec{r}) = \bar{n} + \Delta n_0 (\cos \vec{K}_1 \vec{r} + \cos \vec{K}_2 \vec{r}), \quad (4.28)$$

де Δn_0 – амплітуда модуляції показника заломлення;
 $\vec{K}_1(K \cos \varphi; 0; -K \sin \varphi)$ і $\vec{K}_2(K \cos \varphi; 0; K \sin \varphi)$ – вектори 3D
 ПГДР, $K = |\vec{K}_1| = |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{d}$.

Хвильове рівняння, що описує дифракцію має вид

$$\nabla^2 E + [\alpha^2 + i\kappa(\cos \vec{K}_1 \vec{r} + \cos \vec{K}_2 \vec{r})]E = 0, \quad (4.29)$$

де $\alpha = \frac{2\pi\bar{n}}{\lambda}$; $\kappa = \frac{\pi\Delta n_0}{\lambda}$; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; E – комплексна амплітуда
 хвильового поля.

Рішення хвильового рівняння (4.29) шукають у виді
 суперпозиції трьох хвиль 0 та ± 1 порядків дифракції:

$$E = R(z)\exp(-i\vec{\rho}\vec{r}) + S(z)\exp(-i\vec{\sigma}\vec{r}) + U(z)\exp(-i\vec{u}\vec{r}) \quad (4.30)$$

де z – координата вздовж вісі, перпендикулярної до площини ГОЕ,
 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

$$\begin{aligned} C_R R' &= i\kappa(S + U), \\ C_S S' + i\Gamma_S S &= -i\kappa R, \\ C_U U' + i\Gamma_U U &= -i\kappa R, \end{aligned} \quad (4.31)$$

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 Бреґга у
 світлочутливому середовищі.

Вираз для величин, що входять до системи (4.31), з урахуванням малості кута ψ ($\sin \psi \approx \psi$, $\cos \psi \approx 1$), спрощують:
 $C_R = 1$; $C_S = C_U = 1 - \frac{K}{\alpha} \sin \varphi \cos 2\theta'$; $\Gamma_S = (\theta + \psi)\alpha \sin 2\theta'$;
 $\Gamma_U = (\theta - \psi)\alpha \sin 2\theta'$; $\theta = \varphi - \theta'$. Для кута падіння $\psi = \theta$ виконується умова Бреґґа для дифракції на першій 3D ПГДР, 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

$$\gamma_1 = \frac{2}{L} \left(\frac{2\xi_N}{3} + \sqrt{A} \cos \tau \right); \quad \gamma_{2,3} = \left[\frac{2\xi_N}{3} + \sqrt{A} \cos \left(\tau \pm \frac{2\pi}{3} \right) \right]. \quad \text{Тут}$$

$$\tau = \frac{1}{3} \arccos \frac{B}{A\sqrt{A}};$$

$$A = -\frac{4\xi_N^2 + 12\xi^2 + 6f^2}{9}; \quad B = \left(\frac{4\xi_N}{3} \right)^3 - \frac{4\xi_N}{3} (2\xi_N^2 - 2\xi^2 - f^2) - 2\xi_N \cdot$$

$$f^2; \quad \xi_N = \frac{(\Gamma_S + \Gamma_U)L}{4C_S} \approx \theta \frac{\alpha L}{2} \cdot \operatorname{tg} 2\theta'; \quad \xi = \frac{(\Gamma_S + \Gamma_U)L}{4C_S} \approx \psi \frac{\alpha L}{2} \operatorname{tg} 2\theta'; \quad f =$$

$$\frac{\kappa L}{\sqrt{C_R C_S}}.$$

Зараз з рівняння (4.31) з урахуванням стандартних граничних вимог

$$R(0) = 1, \quad S(0) = U(0) = 0 \quad \text{отримаємо вирази для шуканих}$$

коефіцієнтів:

$$s_1 = D(\gamma_3 - \gamma_2) \cdot \left(\gamma_3 + \gamma_2 + \frac{\Gamma_S}{C_S} \right),$$

$$s_2 = D(\gamma_3 - \gamma_1) \cdot \left(\gamma_3 + \gamma_1 + \frac{\Gamma_S}{C_S} \right),$$

$$s_3 = D(\gamma_2 - \gamma_1) \cdot \left(\gamma_2 + \gamma_1 + \frac{\Gamma_S}{C_S} \right),$$

$$\text{де } D = \frac{\kappa}{C_S \cdot (\gamma_2 - \gamma_1) \cdot (\gamma_2 - \gamma_3) \cdot (\gamma_3 - \gamma_1)}.$$

Інші коефіцієнти зручно записати при використанні s_m :

$$u_m = s_m \cdot \frac{C_S \gamma_m + \Gamma_S}{C_S \gamma_m + \Gamma_u},$$

$$r_m = -s \cdot \sqrt{\frac{C_R}{C_S}} \cdot \frac{C_S \gamma_m + \Gamma_S}{\kappa}.$$

Таким чином, вирази для інтенсивностей проходячого і дифрагованих пучків мають вид

$$I_R = I_0 |R(L)|^2 = I_0 \left| \sum_{m=1}^3 r_m \cdot \exp(i\gamma_m L) \right|^2,$$

$$I_S = I_0 |S(L)|^2 = I_0 \left| \sum_{m=1}^3 s_m \cdot \exp(i\gamma_m L) \right|^2,$$

$$I_U = I_0 |U(L)|^2 = I_0 \left| \sum_{m=1}^3 u_m \cdot \exp(i\gamma_m L) \right|^2,$$

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 вісях 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 вираховано 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.

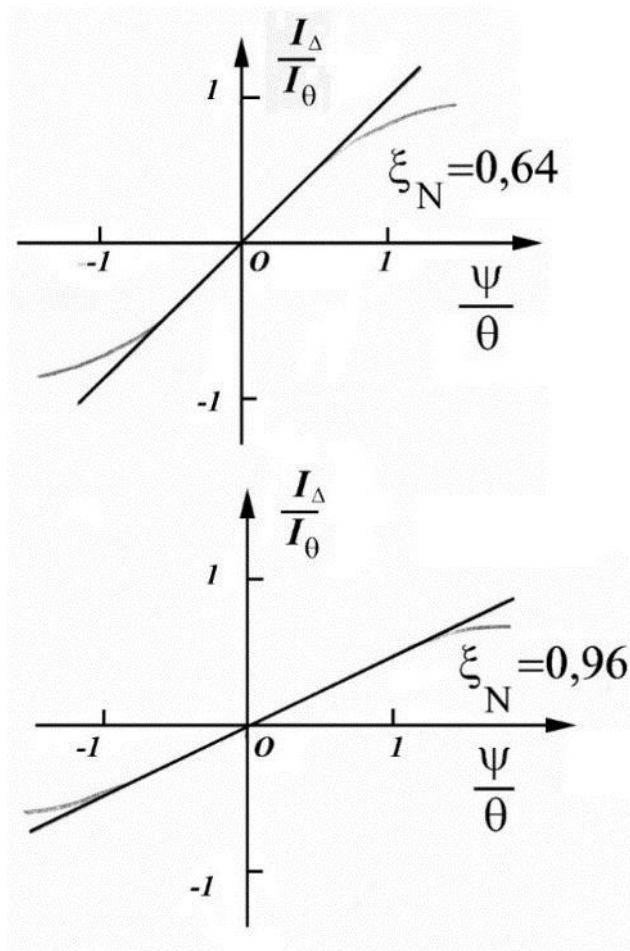


Рис. 4.17. Залежність $I_{\Delta} = I_S - I_U$ від кута падіння ψ світла, нормованого на кут Брегга θ на ГОЕ при різних параметрів ξ_N .

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 означень, уведених у системі (4.31) можливо записати як $\xi_N = \frac{KL}{2c_S} \cdot (\sin \varphi - \sin \theta')$. Формула для розрахунку кута φ нахилу площини штрихів дифракційних решіток ГОЕ буде

$$\varphi \approx \sin \varphi \approx \xi_N \cdot \frac{2 \cos \theta'}{KL} + \sin \theta' = \xi_N \cdot \frac{d}{\pi L} + \frac{\lambda}{2d\bar{n}} \cdot \left(1 - \xi_N \frac{\lambda}{\pi L \bar{n}}\right).$$

При реальних значеннях величин, що входять до виразу у дужках другою складовою можливо знехтувати, що дозволяє означити кути нахилу площини штрихів з співвідношення (4.26) з похибкою яка не більше одного відсотку.

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.

При переході до кутових одиниць, отримують $S_{\delta} = 2\Delta\psi \frac{S_U \cdot \bar{n}}{K_{\Phi} \cdot I_S \cdot \Phi}$, де $\Delta\psi$ – половина лінійного діапазону, K_{Φ} – коефіцієнт перетворення, $\Phi = \frac{\theta}{I_S} \cdot \frac{\partial I_{\Delta}}{\partial \psi}$.

Наприклад, діапазон вимірювань ± 150 при $\xi_N = 1,1$, $\lambda = 0,78$ м к м, $L = 10$ м к м, $\bar{n} = 1,47$, $\varphi = 12,4^\circ$, $\theta = 9,0^\circ$. 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 індикатору цифровий вольтметр В7-ВГА з дискретністю 1 мВ, то в режимі вимірювань для диференційного посилювача з коефіцієнтом, який дорівнює 2, отримаємо чутливість $S_\delta = 5$ к у т . с е к .

В режимі візування з діапазоном 3 кут. хв. чутливість збільшується у 50 разів і складає 0,1 кут. сек.

4.4.2. Оптиелектронні пристрої для візування по двом координатам.

ГОЕ, що складаються з двох 3D ПГДР, дозволяє здійснювати вимірювання кутових переміщень об'єкту тільки по однієї координаті. Для вимірювання кутових переміщень одночасно по двом координатам необхідно щоб у об'ємі світлочутливого середовища були записані вже чотири 3D ПГДР, кожна пара з яких забезпечує незалежне вимірювання кутового зміщення по своїй координаті [277]. Методика запису такого ГОЕ [285] зводилось до наступного:

1. 3D світлочутливе середовище (4) (Рис. 4.16) орієнтувалась так, щоби промінь (23) падав за нормаллю до його поверхні. Потім світлочутливе середовище поверталася на $4 \div 6$

кут. хв. у напрямку променя (24). У цьому становищі променями (22) і (23) записувалась перша 3D ПГДР.

2. Після запису першої 3D ПГДР світлочутливе середовище поверталось на $8\div 12$ кут. хв. навколо вісі перпендикулярної до площини падіння променів у напрямку променя (22), і в цьому напрямку променями (23), (24) записувалась друга 3D ПГДР.

3. Світлочутливе середовище поверталася на 90^0 навколо вісі, що лежить у площині падіння променів і співпадає з напрямком променя (23). Після цього записувалась третя 3D ПГДР.

4. Остання, четверта 3D ПГДР, записувалась променями (22) і (23) після того, як світлочутливе середовище по закінченню запису третьої 3D ПГДР, яка поверталась у напрямку променя (24) на $8\div 12$ кут. хв. навколо вісі, що перпендикулярна площини 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 перпендикулярних площинах (Рис. 4.18).

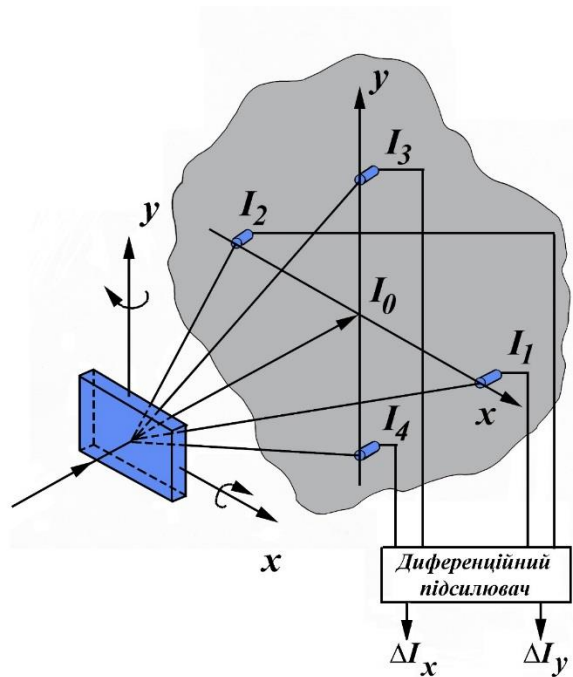


Рис. 4.18. Дифракція світла на ГОЕ (середовище, у об'ємі якого записано чотири 3D ПГДР): I_0 – пучок світла яке проходить; I_1, I_2, I_3 і I_4 – пучки світла, що дифраговані на 1, 2, 3 і 4 3D ПГДР відповідно.

Інтенсивність дифрагованих променів I_1, I_2, I_3 і I_4 залежить від орієнтації ГОЕ відносно падаючого променя світла. При повертанні ГОЕ навколо вісі Oy (Рис. 4.18) інтенсивності променів I_3 і I_4 залишаються незмінними, а змінюється тільки інтенсивність променів I_1 і I_2 . Кутові залежності інтенсивностей I_1, I_2 і I_3, I_4 при обертанні ГОЕ навколо вісей Ox і Oy відповідно, що показані на Рис. 4.19.

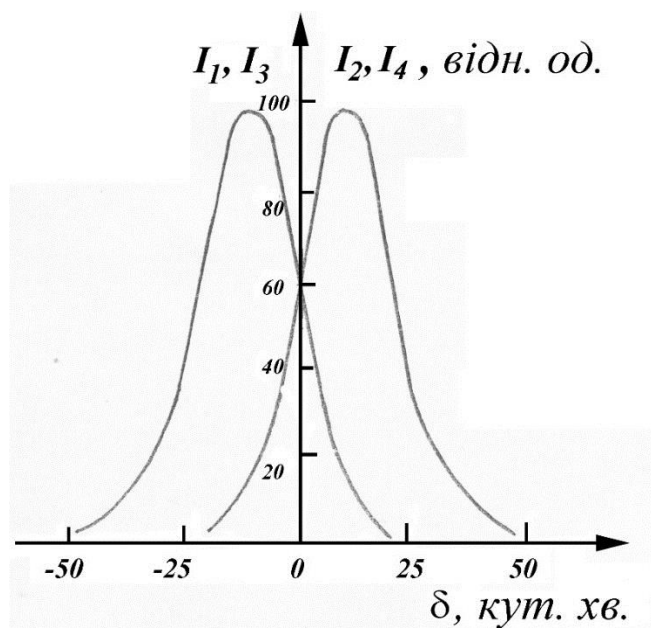


Рис. 4.19. Кутова залежність інтенсивності дифрагованих пучків на першій I_1 , другій I_2 , третій I_3 і четвертій I_4 3D ПГДР: I_1, I_2 – при повертанні ГОЕ відносно вісі Oy ; I_3, I_4 – відносно вісі Ox .

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 слід з Рис. 4.19, у результаті енергообміну між дифрагованими пучками відбувається перерозподіл інтенсивностей з протележними знаками.

Таким чином, дифракція світла на ГОЕ має такі властивості, що кожна пара 3D ПГДР по зміні інтенсивності дифрагованих на них пучках, може забезпечувати незалежні вимірювання кутового зміщення об'єктів по відповідній координаті. Для цієї цілі

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 функціональної залежності (4.30), яка буде визначатися властивостями дифракційної структури, яка показана на Рис. 4.20.

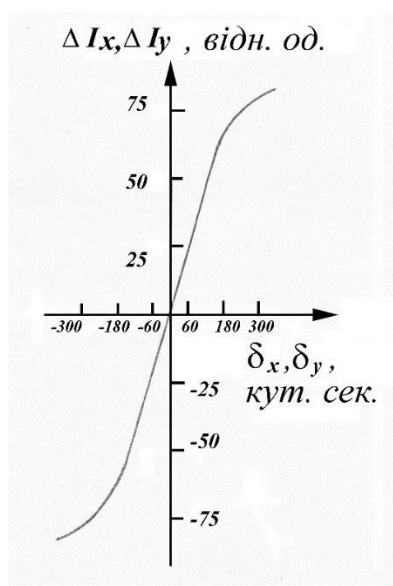


Рис. 4.20. Залежність вихідних значень сигналу диференційного підсилювача ΔI_y і ΔI_x від кута обертання ГОЕ.

δ_x – кут обертання ГОЕ відносно вісі Oy , δ_y – кут обертання відносно вісі Ox .

Для використання ГОЕ у системі візування пристрій повинен бути оснащений оберненим зв'язком, що забезпечує компенсацію, яка викликана якими-небудь чинниками обертання об'єкту від зазначеного напрямку.

Процес візування запропонованим способом полягає у наступному. Пристрій, за допомогою якого відбувається візування на заданому напрямку, пов'язується з ГОЕ. Лазерний пучок світла, який падає на ГОЕ, та визначає напрямок візування, що проходить крізь нього та 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 реєструється датчиками та подаються на вхід диференційного підсилювача. Вихідні сигнали з підсилювача, які відповідають 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, та подається («+ →» або «- +») в той або інший бік навколо вісі 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) повертається, 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 вісей 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, що порівняно просто здійснити, якщо джерело розсіяного світла від об'єкту візування можливо розглядати як точкове. В цьому випадку ГОЕ розміщується у фокусі збираної 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 вісі лінзи. При відхиленні точкового джерела розсіюваного світла від головної оптичної вісі 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 3D ПГДР дозволяє створити на їх основі принципово нові оптоелектронні пристрої, що відрізняються простотою конструкції, високою точністю вимірювань з широкими функціональними можливостями. Слід зауважити також, що до більш різкої кутової селективності ГОЕ і відповідно до більш високої точності вимірювань приводить до використання при запису спекл-хвилі [294]. Крім того, у таких ГОЕ з'являється також ряд нових властивостей і, у першу чергу, трансляційна селективність [295], яка пов'язана з неузгодженістю записаної та зчитаної спекл-структури. Зміна інтенсивності записаного проміння при зсуві дифракційної структури на ≈ 5 мкм досягає 100%. Це дозволяє

використовувати такі дифракційні структури не тільки для кутових, або і для лінійних переміщень на основі двокоординатній ГОЕ (Рис. 4.18), як це показано на Рис. 4.21.

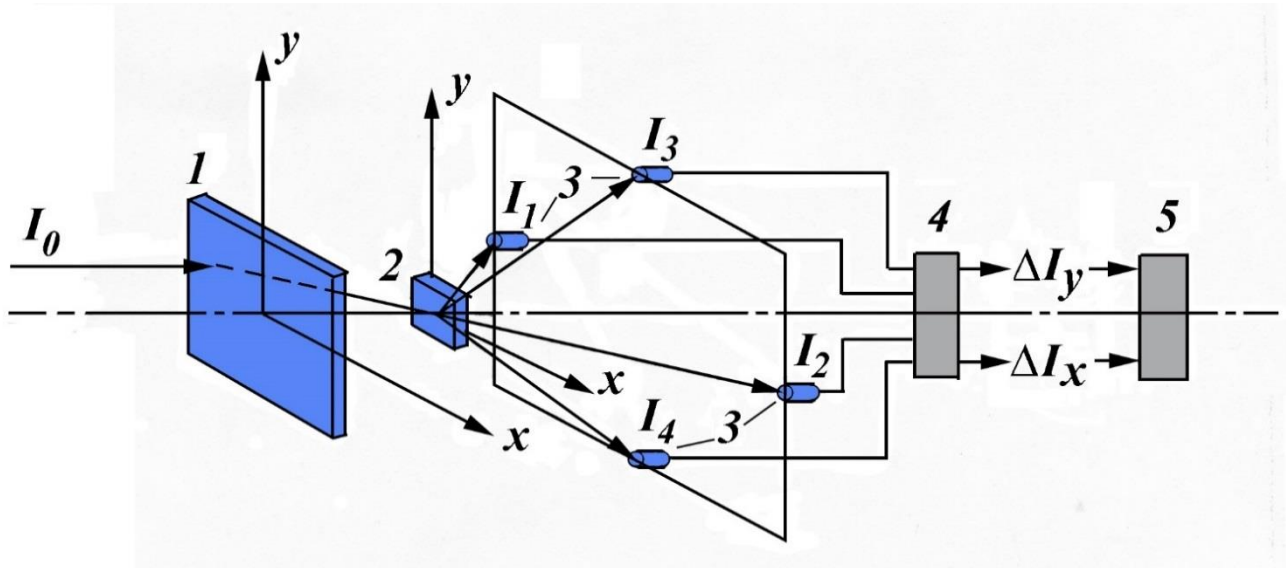


Рис. 4.21. Принципова схема двокоординатного датчику положення лазерного проміння на основі ГОЕ: 1 – голографічна лінза; 2 – ГОЕ, складається з 4-х 3D ПГДР; 3 – фотоприймачі; 4 – диференційний підсилювач; 5 – індикаторний пристрій.

При зміщенні падаючого променя I_0 у напрямку вісей 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 проміння ψ на ГОЕ (2). Зараз, знаючи просторове розташування кута падіння проміння I_0 на ГОЕ (2), що знаходиться у фокусі F голографічної лінзи 1, не складає зусиль визначити і положення проміння I_0 на голографічній лінзі: $x = F \cdot \text{tg } \psi_x$, $y = F \cdot \text{tg } \psi_y$. 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 робіт присвячується вивченню світлових пучків з дислокаціями хвильового фронту, або оптичних вихорів. Їх можливо розглядати як оптичні аберації, принципово відмінні від розглянутих у класичній оптиці. Результатом таких аберацій є створення топологічних особливостей на поверхні хвильового фронту, найпростішою з них є гвинтова дислокація (ГД) [296]. У цій роботі ми обмежимося розглядом пучків з ГД.

Якщо у пучку, який по своїм властивостям близький до плоскої хвилі, присутня ГД, то його хвильовий фронт вже неможливо представляти як родину непересічних поверхонь, відстань між якими дорівнює довжині хвилі. У поперечному зрізі такого пучка присутня особлива точка, при обході навколо якої у площині, перпендикулярної до напрямку розповсюдження, фаза (аргумент комплексної амплітуди поля) змінюється на величину $\pm 2\pi$ в залежності від напрямку обходу і знаку дислокації (права або ліва) які присутні у пучку. Хвильовий фронт в таких пучках є гвинтовою поверхнею, вісь якої проходить крізь особливі точки. У самих цих точках фаза хвилі не визначена (а отже досягає абсолютного нуля амплітуди). Оскільки напрямок розповсюдження світлової енергії задається вектором Умова-Пойтінга, перпендикулярного 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, які пов'язані з аналізом випадково-неоднорідного середовища (у тому числі турбулентної атмосфери) [298], вихоровий оптичний ефект Магнуса теж може бути використаний для аналізу якості оптичних волокон [299] і таке інше.

Проте, зараз, кількість подібних робіт все ж не велика. 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. ГД 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 випромінювання 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 юстировки. Нами у роботі

використовувався лазер ЛГ-75. В цьому випадку присутня ГД, вісь якої проходить по центру темної плями. Можливо отримати і більш складні моди випромінення з топологічними дефектами. Цей спосіб отримання пучків з ГД надійний і простий в користуванні, але більшість сучасних лазерів з достатньою довжиною когерентності працюють в одномодовому режимі, а у більшості зовсім не передбачена можливість юстировки. Нами в роботі використовувався лазер ЛГ-75.

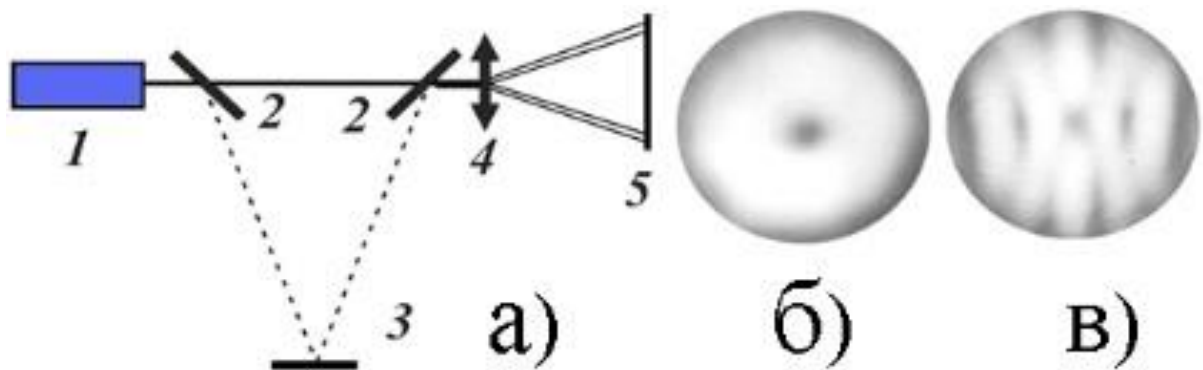


Рис. 4.22. а) схема ГД у випроміненні лазера, що генерує Лагерр-Гауссову моду (1 – лазер ЛГ-75; 2 – напівпрозорі дільники; 3 – дзеркало; 4 – лінза; 5 – екран);

- 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, в. 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 «виделок» (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-аналізатору 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, описано у роботі [302] і показано на Рис. 4.23, а.

Сутність метода полягає у вступі в область фокусування лазерного пучка об'єкта, що забезпечує різкий градієнт фази (наприклад, тонка прозора платівка, 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.

Основним з них є те, що він дуже чутливий до зміщення усіх оптичних елементів схеми, а, отже, доводиться застосовувати стандартну голографічну техніку – жорсткі кріплення, захист від вібрації, коливання температури і таке інше.

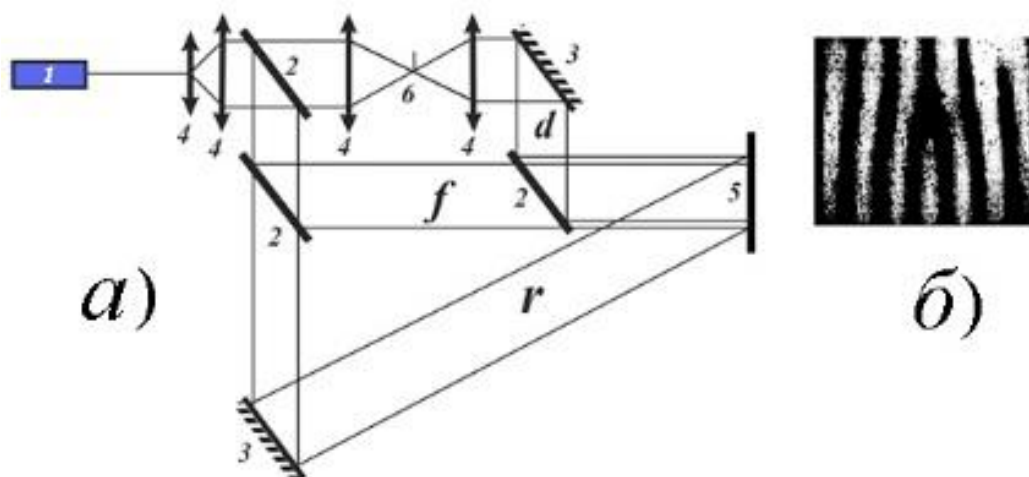


Рис. 4.23. а) схема перетворення пучка з плоским фронтом, у пучок з ГД та наступною його реєстрацією (1 – лазер; 2 – напівпрозорі поділювачі; 3 – дзеркало; 4 – лінзи; 5 – екран або голографічна пластинка; 6 – покривне скло.

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 .

З експериментальної точки зору найліпшим є використання у якості джерела ГД голограмних оптичних елементів. 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 до однієї 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, який 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*).

Вибір одного з цих варіантів залежить від умов експерименту, так картина інтерференції пучків, яка отримана за схемою Рис. 4.24, *б*, та показана на Рис. 4.24, *г*.

У цій роботі для отримання 3D ПГДР ми використовували емульсію з гетерофазними мікросистемами складу «ядро CaF_2 – оболонка $AgBr$ », отримання і використання якої описано у розділі I.

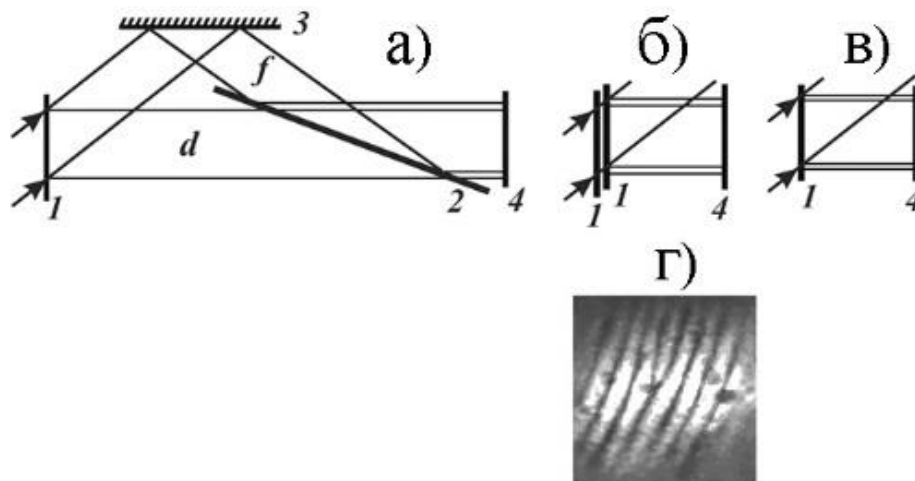


Рис. 4.24. Можливі варіанти відновлення пучків з ГД і пучків – аналізаторів: 1 – голограма (ГОЕ); 2 – напівпрозорі дільники; 3 – дзеркало; 4 – екран. Літерами позначені: d – пучок з дислокацією, f – пучок-аналізатор з плоским фронтом; б) картина інтерференції двох пучків d і f .

Така емульсія відрізняється наступними властивостями, необхідними у даному випадку:

1. Ефективна товщина записаних голограм досягла 60 мкм, тому отримані ГОЕ мали всі якості 3D ПГДР (при відновленні 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 сенсibiliзована до різних ділянок спектру.

4. Важливою якістю досліджуваної емульсії є мала зміна товщини голограми у процесі обробки (менш 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], більш того, у більшості випадків отримання таких ГОЕ може бути єдиним можливим варіантом.

ВИСНОВКИ

Запропоновано технологію отримання емульсією з гетерофазними мікросистемами «ядро CaF_2 – оболонка AgBr », яка дозволяє реалізувати світлочутливе середовище, що з одного боку, зберігає світлочутливість галогенсрібної емульсії, а з іншого – забезпечувати фазовий контраст і ефективну товщину, які достатні для запису у збіжних пучках 3D ПГДР з високою ДЕ, високою спектральною, і кутовою селективністю.

Специфіка спектральної сенсibiliзації гетерофазних мікросистем «ядро CaF_2 – оболонка AgBr » при якій закріплення барвника можливо, як внутрішньої, так і зовнішньої поверхні галогенсрібної оболонки і, 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, яка забезпечує взаємозв'язок фотоіндукованих змін оптичних і фотоелектричних властивостей ХСН і ЛГК при підвищених температурах, а також о можливості описати ці зміни з єдиних позицій. На основі встановлених механізмів і специфічних властивостей, термічно активованих фотохімічних процесів у ХСН і ЛГК запропоновано новий спосіб 3D голографічного запису, який забезпечує отримання оптично стійкої 3D 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 3D 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 необхідне 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. Эвальд 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. В. L. Volodin, S. V. Dolgy, E. D. Melnik, E. Downs, J. Shaw, V. S. Van. 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 сенсibilизация 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 $F \rightarrow X$ 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.: ГосниихимФотоПроект, 1992. – 17 с.

44. Moisar E. Der Einflub der Wachstumbedingungen suf die Kristalltracht der Silberhalogenide / E. Moisar, E. Klein, // Ber. Bunsennges. – 1963. – В. 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 сенсбилизация 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 сенсбилізація у микросистемах «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 сенсбилизации 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 сенсibilизации 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 сенсibilизированной 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 мікрокристаллами для рентгенографії та голографії. Автореферат дисертації на здобуття

ступеня канд. фіз.-мат. наук. Одеса 2001; А. В. Тюрин, С. А. Жуков, В. П. Чурашов. Спектральная сенсibiliзация 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. фотогр., 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. Bishop 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. Taylor P. C., Strom V., Bishop 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 ЖЭТФ. – 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. Карнаатовский, 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 et 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 Commun. – 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 ВИНТИ, 12.05.87, № 3412-B87. – 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-галлоидных 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., Дэвис З. 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., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
113. Austin I. G., Mott H. F., et al. 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 щелочногалогенидных кристаллов. – Томск: ТГУ, 1968. – 306 с.
118. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Механизм проводимости аддитивно окрашенных кристаллов *KCl*. // Депонирована в ВИНТИ, № 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. , 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., Тридуч 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 тел. – 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 мышьяка. // 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. 1541–1545.
137. В. Л. Аверьянов. Температурная зависимость фотопроводимости в слоях *As₂S₃*. / 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 *Tl₂Se As₂Te₃*. // ФТП. – 1967. – Т. 9, вып. 1. – С. 27–30.
139. Круглов В. И., Бобров А. И. Люкс-амперные характеристики фотопроводимости 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. // ФТП. – 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. 37B, N 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 $h\nu < E_g$. // 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. 37B, 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 pnictides. // 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 автоматике 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. Чернышев. // 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. Коротковременные электрические релаксации в щелочно-галогидных 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-галогенидных 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., Aumfler 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. – Ки *eB*: 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. Биполярный 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. Мандель, 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. – 1978. – 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. Лукашук, 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*, сенсibilизированных 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*, сенсibilизированных 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. Commun. – 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 M -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 . // Appl. 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 Reorientation 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 X -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 X-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 X-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, вып. 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. Laser scattering induced holograms in LiNbO₃. // Appl. Opt. – 1974. – V. 13, N 7. – P. 1545–1548.

265. Sturman B. Goulikov 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 доплеровский анемометр с голограммным оптическим элементом. // Труды 2^{ой} 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 I. I., 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 wavefronts. // 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.