

МЕХАНИЗМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ В МАТЕРИАЛАХ СОСТАВА As-S

© А.В.Тюрин, А.Ю.Попов, В.Е.Мандель, В.М.Белоус

Научно-исследовательский институт физики,
270100 Одесса, Украина
(Поступила в Редакцию 15 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 10 марта 1995 г.)

С помощью метода, позволяющего измерять изменения коэффициента поглощения и показателя преломления регистрирующей среды непосредственно в процессе формирования трехмерной голограммы, изучен механизм высокотемпературной записи объемных голограмм в материалах состава As-S. Установлено наличие нескольких конкурирующих фотоиндуцированных процессов записи. Показано, что устойчивая высокотемпературная запись в образцах As-S стехиометрического состава и с избытком серы обусловлена диффузией D^0 -центров.

Бинарные халькогенидные стеклообразные материалы состава As-S, As-Se обладают уникальными оптическими свойствами [1], что определяет применение их в качестве регистрирующих сред для записи объемных голограмм [2]. Хотя наблюдаемые в этих материалах фотостимулированные изменения коэффициентов оптического поглощения и преломления описаны во многих работах, однако фотоиндуцированные процессы, происходящие в периодическом интерференционном поле при голографической записи, исследованы недостаточно. Это связано с тем, что использование для анализа голографической записи данных, полученных при однородной засветке образцов, оказывается не совсем корректным, так как совершенно не учитывается возможная диффузия носителей заряда и точечных дефектов между областями с одинаковой освещенностью.

Для выяснения механизма голографической записи важное значение имеет измерение характеристик голограммы непосредственно в процессе ее регистрации. Указанная задача может быть решена на основании предложенного нами метода [3], позволяющего устанавливать в различные моменты записи изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ и показателя преломления Δn (амплитудную и фазовую компоненты голограммы), а также фазовый сдвиг пространственного распределения $\Delta\alpha$ и Δn относительно записываемой интерференционной картины. В данной работе описанный в [3] метод применен для анализа механизмов высокотемпературной голографической записи в материалах состава As-S с различным содержанием серы. В качестве

объектов исследования выбраны образцы, представляющие собой полированные плоскопараллельные пластины As-S толщиной 0.5–1 мм и диаметром ≈ 10 мм. Запись элементарных голограмм осуществлялась He-Ne-лазером ($\lambda = 632.8$ мм) мощностью 50 мW.

Как следует из результатов многочисленных исследований [4–11], механизмы изменения под действием света оптических характеристик халькогенидных стеклообразных материалов оказываются различными в области относительно низких ($T < 0^\circ\text{C}$) и высоких ($T > 50^\circ\text{C}$) температур. При этом структурно-химические преобразования в As-S, ответственные за высокотемпературную голографическую запись, инициируются генерированными светом свободными неравновесными носителями заряда [12–15], а низкотемпературные изменения — экситонами [4,5].

Рассмотрим теперь подробнее процесс высокотемпературной голографической записи, осуществляемый пространственно неоднородным фотовозбуждением, интенсивность которого $I(x)$ изменяется по закону

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

где $K = 2\pi/d$, d — период интерференционной картины, а I_0 — интенсивность каждого из пучков света, создающих интерференционную картину. Для описания процессов записи в As-S используем модель D -центра [9,13–17], который может находиться в трех зарядовых состояниях: D^+ , D^0 , D^- . В термодинамическом равновесии концентрации центров D^+ и D^- примерно равны, а концентрация D^0 -центров мала

$$N_+ \approx N_- \approx \frac{N}{2} \gg N_0. \quad (2)$$

Для определенности, как и в [18], будем предполагать, что эти центры представляют собой атомы халькогена (С) в необычных конфигурациях связи $C_1^0, C_3^0, C_3^+, C_1^-$, где нижний индекс указывает координацию центров (число химических связей), а верхний зарядовое состояние. Спектр энергетических уровней таких дефектов в запрещенной зоне материала As-S приведен на рис. 1. Штриховыми линиями на этом рисунке показаны переходы с участием свободных электронов, концентрация которых в наших условиях освещенности и температур намного меньше по сравнению с концентрацией свободных дырок (материал As-S является полупроводником p -типа [1]). Поэтому эти переходы малоэффективны и в дальнейшем нами не рассматриваются. Переходам же 1–7 (рис. 1) в стационарных условиях соответствует система уравнений

$$[I(x)q_+ + W_+]N_+ = \gamma_p^0 p N_0, \quad (3)$$

$$[I(x)q_- + \gamma_p^- p]N_- = [I(x)q_0 + W_0]N_0, \quad (4)$$

где $W_0 = N_v \gamma_p^- \exp\{-E_{v0}/(kT)\}$ и $W_+ = N_v \gamma_p^0 \exp\{-(2E_{v0} + U)/(2kT)\}$ — вероятности термического выброса дырок с D^0 - и D^+ -центров соответственно, N_v — плотность состояний на краю подвижности дырок в валентной зоне, p — концентрация дырок, q — сечение поглощения фотона D -центром в зарядовом состоянии, соответствующем нижнему индексу ($q_0 > q_- > q_+$), E_{v0}, U, γ_p (рис. 1).

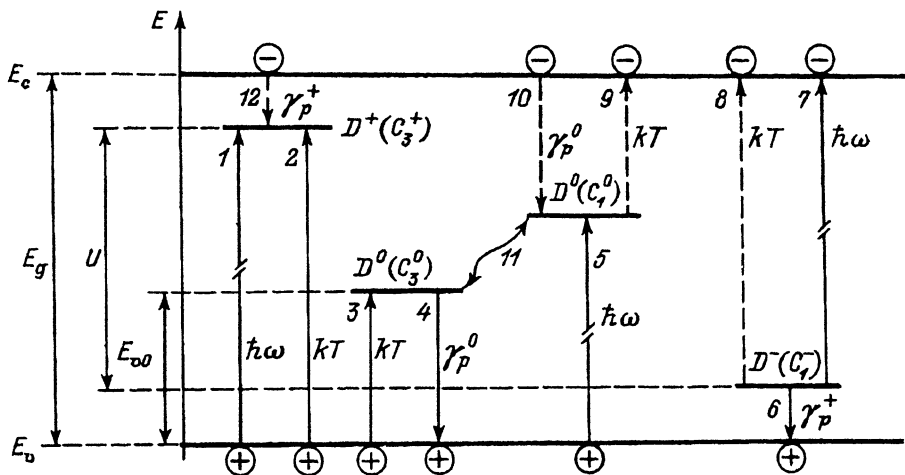


Рис. 1. Энергетические уровни D -центров в запрещенной зоне As-S и схема оптических (излучением He-Ne-лазера $\hbar\omega < E_g$), термических (kT) и рекомбинационных (γ_0) переходов.

Направления стрелок указывают перемещения электронов. Энергетические масштабы оптических и термических переходов не совпадают (центры с сильным электрон-фононным взаимодействием [1]).

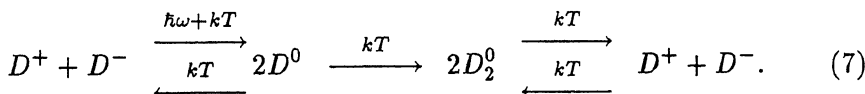
Если диффузионное растекание дырок и дефектов мало, то с учетом (2) из уравнений (3), (4) получаем

$$p(x) = \left[\frac{(I(x)q_+ + W_+)W_0}{\gamma_p^0 \gamma_p^-} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$N_0(x) = N \left[\frac{\gamma_p^-(I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_p^0 W_0} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Пространственная неоднородность распределения D^0 -центров, описываемая выражением (6), обуславливает формирование несмещенной по фазе относительно распределения интенсивности записывающего света (1) динамической поляронной решетки (концентрация D^0 -центров в пучностях интерференционной картины выше, чем в узлах). После прекращения облучения в результате реакции $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ [15,17,19] такая решетка (даже при комнатной температуре) стирается. При этом выражения (5), (6) преобразуются в уравнения, определяющие однородное распределение термически равновесной концентрации дырок и D^0 -центров.

Устойчивую после прекращения облучения решетку можно получить, если при температуре записи происходит процесс «залечивания» дефектов [9,10,15] в результате реакции



Здесь D_2^0 обозначает состояние атомов с нормальной конфигурацией связей. В стационарных условиях переходам, описываемым реакцией (7), соответствует система уравнений

$$W_{12}N_1 = W_{01}N_0 + W_{21}N, \quad (8)$$

$$N_1 + N_0 + N = N_2, \quad (9)$$

где N_1, N_0 и N — концентрация D_2^0 , D^0 - и $(D^+ + D^-)$ -центров соответственно, N_2 — концентрация всех атомов, участвующих в преобразовании (7), $W_{12} \sim \exp\{-E_{12}/(kT)\}$, $W_{01} \sim \exp\{-E_{01}/(kT)\}$ и $W_{02} \sim \exp\{-E_{21}/(kT)\}$ — вероятности тепловых переходов между состояниями $2D_2^0 \rightarrow D^+ + D^-$, $2D^0 \rightarrow 2D_2^0$ и $D^+ + D^- \rightarrow 2D_2^0$ соответственно. Подставляя в (8) и (9) значение N_0 из (6), получаем

$$N(x) = N_2 \frac{W_{12}}{\left[(W_{12} + W_{21}) + (W_{12} + W_{01}) \left(\frac{\gamma_p^-(I(x)q_+ + W_+)}{4\gamma_p^0 W_0} \right)^{1/2} \right]}. \quad (10)$$

Из формулы (10) следует, что в возникающей в результате протекания реакции (7) решетке распределение концентрации дефектов смещено по фазе на π относительно создающей решетку интерференционной картины (1) ($N(x)$ больше в узлах), и процесс записи сопровождается стиранием поляронной решетки. После прекращения облучения зарегистрированная решетка исчезает в результате термически активируемых переходов $W_{12}(N_2 - N_1) \approx W_{12}N_2 \rightleftharpoons W_{21}N_1$. Поскольку рассматриваемые переходы характеризуются относительно большими энергиями активации $E_{12} - E_{21} \approx 0.6 - 0.8$ eV [20], то при температурах ниже 110 °C решетка стабильна. Кроме того, возможно неdestructивное считывание решетки светом как из области прозрачности, так и собственного поглощения As-S.

Выясним теперь, какие изменения в распределении дефектов вызывает миграция дырок и D^0 -центров.

Пространственная неоднородность распределения дырок (см. (5)) обуславливает их диффузию, которая приводит к нарушению локальной электронейтральности и возникновению электрического поля. Перераспределение дырок прекратится тогда, когда диффузионный ток скомпенсируется дрейфовым (электрическое поле возникает из-за преобладания дефектов D^- в более освещенных местах и D^+ в менее освещенных). Задача о распределении дырок была решена в [11] и для $\Delta N = N_- + N_+$ получено

$$\Delta N = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon I_0 q_+ + \cos(Kx) [I_0 q_+ + (\cos(Kx) + \sin(Kx) + 1) + 2W_+]}{2e^2 [I(x)q_+ + 2W_+]^2}. \quad (11)$$

Пространственная модуляция величины ΔN определяет появление биполярной решетки [11], которая, как следует из выражения (11), не смещена относительно распределения интенсивности света $I(x)$, формирующего эту решетку. После прекращения облучения наблюдается стирание решетки в результате термического выброса дырок с

D^+ -центров (переход 2 на рис. 1) с энергией активации $E_{\nu 0} + U/2 \approx 1-1.2$ eV [7]. Недеструктивное считывание биполярной решетки возможно светом, который не приводит к возникновению фототока, обусловленного неравновесными дырками. Указанному условию удовлетворяет свет из ИК-области спектра ($\lambda > 650$ nm). Облучение же светом из области собственного поглощения ($\lambda < 650$ nm) сопровождается сравнительно быстрым стиранием решетки [10,21]. Таким образом, биполярная решетка, являясь термически стабильной, неустойчива к оптическому считыванию светом из области собственного поглощения.

Совершенно иная ситуация наблюдается, если в диффузии принимают участие D^0 -центры. Поскольку термическая энергия активации диффузии D^0 -центров значительно меньше, чем в случае D^+ - и D^- -центров [18], то при температурах записи, меньших температуры размягчения материала (T_g), формирование решетки определяется в основном смещением D^0 -центров. В отличие от дырок D^0 -центры нейтральны, и их диффузия, вызванная неоднородностью распределения (см. (6)), не приводит к нарушению локальной электронейтральности. Указанная диффузия происходит до тех пор, пока концентрация D^0 -центров не станет одинаковой во всем объеме образца $N_0(x) = N_{0st}$. Установление однородного распределения $N_0(x)$ сопровождается нарушением однородности в распределении общей концентрации дефектов $N(x)$, так как для выполнения условия $N_0(x) = \text{const}$ необходимо, чтобы темпы оптической и термической генерации D^0 -центров в пучностях (переходы 1, 2, 6, 7 на рис. 1) и их термической генерации в узлах (переходы 2,6) были одинаковыми (переход 5 с учетом (2) не рассматривается ввиду его малости). Значение $N(x)$ можно определить, если воспользоваться формулой (6) и подставить в нее установившуюся в результате диффузии концентрацию D^0 -центров

$$N(x) = N_{0st} \left[\frac{4\gamma_p^0 W_0}{\gamma_p^-(I(x)q_+ + W_+)} \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Распределение (12), так же как и (10), указывает на создание периодической структуры из дефектов, в которой области с максимальной концентрацией дефектов находятся в местах минимумов интенсивности света записывающей интерференционной картины. По своим термическим и оптическим свойствам решетка (12) не отличается от (10), и процесс ее возникновения сопровождается стиранием поляронной решетки.

Пространственная неоднородность в распределении дефектов, описываемая формулами (6), (10)–(12), приводит к модуляции коэффициента поглощения α и показателя преломления $d\sqrt{\epsilon}$. Поскольку край собственного поглощения As-S определяется переходами типа «уровень–зона» [10,14], суммарная амплитудная компонента записанной решетки (голограммы) связана с поглощением D -центров. Модуляция коэффициента поглощения, вызванная неоднородностью в распределе-

нии этих центров, имеют вид

$$\Delta\alpha(x) = \left(q_0 - \frac{q_+ + q_-}{2} \right) N_0(x) + \frac{q_+ + q_-}{2} (N(x) - N_T) + (q_- - q_+) \Delta N(x), \quad (13)$$

где N_T — термически равновесная концентрация D -центров, которую можно определить из (10) при условии $I(x) = 0$. В выражении (13) первое слагаемое определяет вклад в поглощение поляронов (D_0), второе — всех D -центров в любом зарядовом состоянии, а третье — би-поляронов (D^+ , D^-).

Фазовая компонента зарегистрированной решетки (голограммы) обусловлена изменением относительной диэлектрической проницаемости среды ($\Delta\epsilon$). Если через P_+ , P_- и P_0 обозначить поляризуемости непосредственно D^+ -, D^- - и D_0 -центров и смещенных в поле указанных дефектов атомов ближайшего окружения [22,23], то для $\Delta\epsilon$ получаем

$$\Delta\epsilon(x) = \left(p_0 - \frac{p_+ + p_-}{2} \right) N_0(x) + \frac{p_+ + p_-}{2} (N(x) - N_T) + (p_- - p_+) \Delta N(x). \quad (14)$$

Отмеченный выше учет вклада в P_+ , P_0 и P_- поляризуемости смещенных атомов приводит к тому, что фазовая компонента решетки значительно превосходит дисперсионную рефракцию, соответствующую (на основании соотношений Крамерса-Кронига) амплитудной компоненте решетки. Согласно [24], в рассматриваемом случае при сравнительно малой амплитудной модуляции ($\Delta\alpha \approx 0.02 \text{ nm}^{-1}$) изменение показателя преломления достигает довольно больших значений ($\Delta n \approx 0.2-0.3$) и возникающая решетка оказывается преимущественно фазовой.

Определим теперь экспериментально кинетику изменения $\Delta\alpha$ и Δn в процессе высокотемпературной записи решетки в As_2S_3 и на основании полученных результатов выясним, какой из описанных выше механизмов ответствен за запись. При регистрации решетки пространственное распределение $\Delta\alpha(x)$ и $\Delta n(x)$ описывается формулами

$$\Delta\alpha(x) = \overline{\Delta\alpha} + \Delta\alpha_0 \cos(Kx + \Delta\Psi_\alpha), \quad (15)$$

$$\Delta n(x) = \overline{\Delta n} + \Delta n_0 \cos(Kx + \Delta\Psi_n), \quad (16)$$

где $\overline{\Delta\alpha}$ и $\overline{\Delta n}$ — средние по объему изменения коэффициентов поглощения и преломления, $\Delta\alpha_0$ и Δn_0 — амплитуды их модуляций, $\Delta\Psi_\alpha$ и $\Delta\Psi_n$ — фазовые сдвиги соответственно амплитудной и фазовой компонент решетки относительно записывающей интерференционной картины (1). Как следует из (13), (14), сдвиг фаз между $\overline{\Delta\alpha}$ и $\overline{\Delta n}$ может быть равен нулю или π . Поскольку выполненные нами измерения относятся к длинноволновой от края собственного поглощения области спектра, а в этой области увеличение $\overline{\Delta\alpha}$ сопровождается возрастанием $\overline{\Delta n}$, то $\Delta\Psi_\alpha = \Delta\Psi_n = \Delta\Psi$.

Для установления $\overline{\Delta\alpha}$, $\Delta\alpha_0$, Δn_0 и $\Delta\Psi$ используем методику, предложенную нами ранее [3]. Описанный в [3] метод основывается на том,

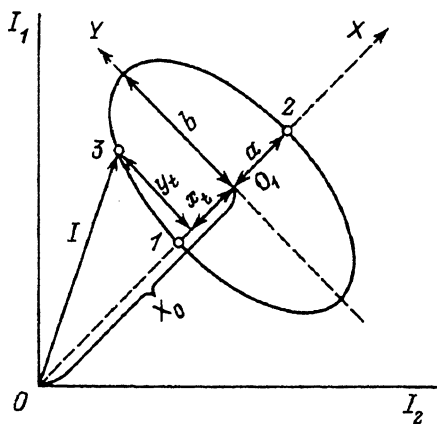


Рис. 2. Схематическое представление траектории, описываемой лучом осциллографа при изменении фазы у одного из записывающих голограмму пучков света в пределах от нуля до 2π .

что в процессе записи решетки двумя сходящимися пучками света равной интенсивности I_0 анализируется зависимость интенсивностей прошедших через решетку пучков света I_1 и I_2 от искусственно вносимого в формирующие решетку пучки света фазового рассогласования $\Delta\varphi$. Указанное рассогласование достигается кратковременным (по сравнению с продолжительностью записи решетки) изменением фазы одного из падающих пучков (например, путем смещения отражательного зеркала, закрепленного на пьезокерамике). В таком случае общий фазовый сдвиг решетки относительно интерференционной картины составит $\Delta\Psi + \Delta\varphi$, а величины I_1 и I_2 определяются формулами [3]

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) \left[\operatorname{ch} 2\nu_\alpha - \operatorname{sh} 2\nu_\alpha \cos(\Delta\Psi + \Delta\varphi) - \sin \nu \sin(\Delta\Psi + \Delta\varphi) \right], \quad (17)$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right) \left[\operatorname{ch} 2\nu_\alpha - \operatorname{sh} 2\nu_\alpha \cos(\Delta\Psi + \Delta\varphi) + \sin \nu \sin(\Delta\Psi + \Delta\varphi) \right], \quad (18)$$

где $\nu = 2\pi\Delta n_0 L / (\lambda \cos\theta)$, $\nu_\alpha = \Delta\alpha_0 L / (2 \cos\theta)$, L — толщина решетки, θ — угол Брэгга, λ — длина волны.

Если сигналы с фотоприемников, регистрирующих интенсивности прошедших пучков I_1 и I_2 , поданы соответственно на входы X и Y осциллографа, а $\Delta\varphi$ изменяется от нуля до 2π , то луч осциллографа опишет эллипс (рис. 2). Величины полуосей a и b и смещение X_0 центра рассматриваемого эллипса относительно точки $I_1 = I_2 = 0$ соответственно равны [3]

$$a = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right] \operatorname{sh} \nu_\alpha, \quad (19)$$

$$b = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right] \sin \nu, \quad (20)$$

$$X_0 = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right] \operatorname{ch} \nu_\alpha, \quad (21)$$

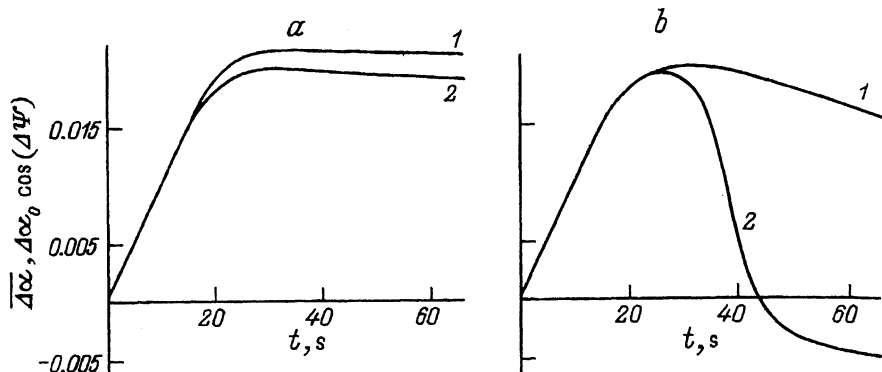


Рис. 3. Зависимости $\overline{\Delta\alpha}$ (1) и $\Delta\alpha_0 \cos(\Delta\Psi)$ (2) ($\Delta\alpha_0 > 0$, $\cos(\Delta\Psi) = \pm 1$) от продолжительности записи t трехмерной решетки в монокристаллическом образце As_2S_3 при $T = 100$ (а) и 150°C (б).

что позволяет по измеренным значениям a , b , X_0 определить амплитудную и фазовую модуляции, а также изменение среднего коэффициента поглощения $\overline{\Delta\alpha}$ в решетке.

Смещение $\Delta\Psi$ регистрируемой решетки относительно записывающей пространственно стабильной интерференционной картины можно определить в моменты, когда искусственно вносимое рассогласование отсутствует ($\Delta\varphi = 0$). В этом случае луч осциллографа будет находиться в определенной точке описываемого этим лучом эллипса (например, в точке 3 на рис. 2), координаты которой x_t и y_t вычисляются по формулам

$$x_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right] \text{sh } 2\nu_\alpha \cos \Delta\Psi, \quad (22)$$

$$y_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\overline{\Delta\alpha}L}{\cos\theta}\right] \sin 2\nu \sin \Delta\Psi. \quad (23)$$

Отсюда с учетом (19), (20) получаем

$$\Delta\Psi = \text{arctg} \left[\frac{y_t a}{x_t b} \right]. \quad (24)$$

Из (24) следует, что в точке 1 (рис. 2) $\Delta\Psi = 0$, а в точке 2 $\Delta\Psi = \pi$.

Высокотемпературная, устойчивая после прекращения облучения запись в стехиометрических образцах As_2S_3 начинается при температурах $\approx 100^\circ\text{C}$ и характеризуется следующими свойствами: 1) на протяжении всего времени записи t точка на экране осциллографа, отражающая положение конца вектора \mathbf{I} , находится в положении 1 (рис. 2), что соответствует $\Delta\Psi = 0$, и, значит, возникающая решетка не смещена относительно пространственного распределения интенсивности записывающего ее света; 2) значения $\overline{\Delta\alpha}$ и $\Delta\alpha_0$ возрастают в процессе записи (рис. 3,а); 3) для возникающих решеток $\overline{\Delta\alpha} \approx \Delta\alpha_0$ (рис. 3,а); 4) после прекращения облучения решетка частично затирается, оставшаяся же стационарная термически устойчивая решетка достаточно

легко стирается в случае освещения ее светом из области собственно поглощения материала (оптическая неустойчивость); 5) нижняя граница интервала температур, при которой начинается запись (100°C), соответствует наименьшей температуре установления термодинамического равновесия переходов 3 и 4 (рис. 1) ^[15,16]; 6) энергия активации записи равна 0.35 ± 0.05 eV, что составляет в полном соответствии с формулой (6) примерно половину энергии от уровня D^0 -центра до валентной зоны $E_{v0}/2 \approx 0.3-0.4$ eV ^[15].

Перечисленные свойства свидетельствуют о том, что в данном случае образуются несмещенные по отношению к распределению интенсивности записывающего света поляронная (динамическая составляющая) и биполяронная (стационарная термически устойчивая) решетки, у которых значения $N_0(x)$, $N(x)$, $\Delta N(x)$, $\Delta\alpha(x)$ и $\Delta n(x)$ описываются соответственно формулами (6), (11), а также первым и третьим слагаемым в формулах (13), (14). Совпадение значений $\overline{\Delta\alpha}$ и $\Delta\alpha_0$ (рис. 3,а) позволяет заключить, что практически все неравновесные D^0 -центры, созданные под действием света, участвуют в формировании решетки.

С повышением температуры записи ($T > 120^\circ\text{C}$) решетка начинает приобретать свойства, описываемые вторым слагаемым формул (13), (14). Это прежде всего следует из сложного вида зависимости $\Delta\alpha_0$ от времени записи t и несовпадения величин $\overline{\Delta\alpha}$ и $\Delta\alpha_0$ на поздних стадиях записи (рис. 3,б). Сначала, как и раньше, образуются D^0 -центры, ответственные за увеличение среднего поглощения, и формируются поляронная и биполяронная решетки, не смещенные относительно распределения интенсивности записывающего света (точка на экране осциллографа, отражающая положение вектора \mathbf{I} , находится в положении 1 на рис. 2). Затем возникшие решетки стираются и появляется решетка, амплитудная и фазовая компоненты которой смещены на π (точка на экране осциллографа перемещается в процессе записи из положения 1 в положение 2). Для смещенной решетки ниже $T < 120^\circ\text{C}$ наблюдается высокая термическая и оптическая устойчивость, а дифракционная эффективность достигает 90%, что свидетельствует о преимущественно фазовом характере записи.

При формировании смещенной решетки в результате стирания поляронной $\overline{\Delta\alpha} > \Delta\alpha_0$ (рис. 3,б). Приведенное неравенство характерно только для того случая, когда происходит диффузия D^0 -центра и, значит, определяющим механизмом образования смещенной решетки является указанная диффузия. Для дополнительного подтверждения сделанного вывода обратим внимание на следующее. Если бы стирание поляронной решетки происходило согласно реакции (7), то должно было бы выполняться условие $\overline{\Delta\alpha} = \Delta\alpha_0$, а уменьшение амплитуды модуляции коэффициента поглощения $\Delta\alpha_0$ сопровождалась бы уменьшением $\overline{\Delta\alpha}$. Однако это не наблюдается на опыте (рис. 3,б): при уменьшении $\Delta\alpha_0$ величина $\overline{\Delta\alpha}$ изменяется незначительно и даже при $\Delta\alpha_0 = 0$ концентрация неравновесных D^0 -центров, ответственная за $\overline{\Delta\alpha}$, достигает достаточно большой величины по сравнению с термически равновесной концентрацией этих центров. Кроме того, стирание поляронной решетки значительно ускоряется при уменьшении периода записыва-

емой решетки, что также свидетельствует о диффузионном механизме образования смещенной решетки.

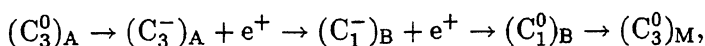
Таким образом, в образцах As_2S_3 стехиометрического состава могут реализовываться в зависимости от температурного интервала, в котором происходит запись, неодинаковые механизмы записи с образованием решеток, параметры которых определяются различными слагаемыми в (13), (14), а значения $N_0(x)$, $\dot{N}(x)$ и $\Delta N(x)$ формулами (6), (11) и (12).

Для отожженных ($T \approx 120^\circ C$) образцов As-S нестехиометрического состава с избытком серы механизм записи ($T \geq 60^\circ C$) отличен от описанных ранее. Сделанный вывод основан на следующем: 1) амплитудная и фазовая компоненты решетки не смещены относительно распределения интенсивности создающего решетку света; 2) в процессе записи величина $\Delta\alpha_0$ возрастает; 3) формирующаяся при записи решетка отличается высокой оптической стойкостью при считывании светом из области собственного поглощения материала; 4) неdestructивное считывание можно осуществить не только при температуре записи, но и при более высоких температурах; 5) термическое стирание решетки начинается при $T \geq 110^\circ C$; 6) существует граничная температура записи ($T_b \approx 115^\circ C$), превышение которой на небольшую величину ($\approx 1^\circ$) приводит к скачкообразному прекращению записи; 7) значение T_b возрастает при увеличении содержания мышьяка в образцах.

Приведенные результаты позволяют заключить, что у рассматриваемых образцов оптическая запись связана с образованием микроскопических включений фазы серы, которые возникают за счет диффузии D^0 -центров (D^0 -центры представляют собой избыточные атомы серы в свободном состоянии S_0^0 [18]). При температуре $T \approx 115^\circ C$ (температура плавления серы [25]) кластерные образования серы разрушаются и появляются свободные атомы серы S_0^0 , характеризующиеся высокой подвижностью. Конфигурация S_0^0 нестабильна и с понижением температуры образует с двукратно-координированными атомами серы регулярной структуры S_2^0 дефектную пару $S_2^+ - S_0^-$, которая может рассматриваться как локализованный экситон. Данное состояние сохраняется при комнатных температурах достаточно длительное время. Захват же дефектной парой $S_2^+ - S_0^-$ созданных светом неравновесных электрона и дырки сопровождается распадом пары и восстановлением исходного состояния. Рассматриваемый локализованный экситон может преобразовываться в дефектную пару, состоящую из атомов серы с необычной конфигурацией связи $S_3^+ - S_1^-$ [18], которая в свою очередь является зародышем для последующего присоединения свободного атома серы S_0^0 и поэтапного образования кластера серы ($S_3^+ - S_1^- + S_0^0 \rightarrow 3S_2^0 + S_0^0 \rightarrow 2S_2^0 - S_3^+ - S_1^- + S_0^0 \rightarrow 5S_2^0$ и т.д.). Исходя из приведенных выше данных, можно предложить следующий механизм голографической записи в нестехиометрических образцах As-S с избытком серы. В процессе медленного охлаждения образца от температуры отжига ($T \approx 120^\circ C$) до температуры записи ($T \approx 60^\circ C$) образуются дефектные пары $S_2^+ - S_0^-$, которые под действием света (места образца, где $I(x) \neq 0$) распадаются. Возникающие при этом атомы серы S_0^0 диффундируют в области минимумов освещенности и здесь

на дефектных парах $C_3^+ - C_1^-$ как на зародышах создают кластеры серы. Рассматриваемый процесс происходит до тех пор, пока все свободные атомы серы не объединятся в кластеры, наибольшее число которых окажется в минимумах освещенности. Кластерные образования серы оптически устойчивы и разрушаются только термически при $T \approx 115^\circ\text{C}$ [25]. Известно [2], что если в образцах As-S увеличить содержание серы, то край собственного поглощения As-S сдвигается в коротковолновую область спектра, а показатель преломления уменьшается. Поэтому если для считывания решетку, созданной в результате рассматриваемой диффузии атомов серы, использовать свет из области края собственного поглощения As-S, то фазовая и амплитудная компоненты окажутся несмещенными, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм устойчивой высокотемпературной голографической записи в стеклообразных материалах системы As-S определяется диффузией D^0 -центров. В образцах с преобладающим содержанием серы мигрирующими дефектами являются избыточные атомы серы в свободном состоянии C_0^0 . В случае же As_2S_3 стехиометрического состава механизм диффузии D^0 -центров связан с преобразованием дефектов $(C_0^0)_A$ и $(C_1^0)_B$, расположенных в соседних местах А и В пространственной структуры материала (C_3^0 и C_1^0 — атомы серы в необычных конфигурациях регулярной структуры [18]). Рассматриваемое преобразование может осуществляться непосредственно $(C_3^0)_A \rightarrow (C_1^0)_B$ (переход 11 на рис. 1), но более энергетически выгодным (с учетом энергии конфигураций) является процесс, обусловленный выбросом и захватом дырки (переходы 3 и 6 на рис. 1) дефектами по схеме



где индекс М обозначает соседнее с А и В место пространственной структуры. Предложенная схема подтверждается полученными экспериментальными данными: диффузия D^0 -центров в As_2S_3 наступает при тех температурах ($T > 100^\circ\text{C}$), при которых устанавливается динамическое равновесие между захватом и выбросом дырки в переходах 3 и 4 (рис. 1). При пространственно неоднородном фотовозбуждении результатом диффузии D^0 -центров в As_2S_3 является нарушение термодинамически равновесного распределения дефектов (D -центров), а в случае As-S с избытком серы — возникновение неоднородности в распределении включений фазы серы. Предлагаемый диффузионный механизм высокотемпературной голографической записи в монолитных образцах принципиально отличается от механизма локальной записи, реализуемого в пленочных образцах состава As-S и интерпретируемого с помощью координатно-конфигурационных диаграмм [7,26].

Полученные результаты позволяют наметить дальнейшие пути усовершенствования рассматриваемых материалов для целей трехмерной голографической записи.

Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1982). Т. 2. 663 с.
- [2] Шварц К.К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига (1986). 232 с.
- [3] Белоус В.М., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. *Опт. и спектр.* **76**, 1, 105 (1994).
- [4] Street R.A. *Solid State Commun.* **39**, 2, 263 (1981).
- [5] Biegelsen D.K., Street R.A. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 12, 803 (1980).
- [6] Туряница И.И., Семак Д.Г. *Фундаментальные основы оптической памяти и среды.* Киев (1979). В. 10, 69 с.
- [7] Краснов В.Ф., Ремесник В.Г. *Автометрия* **3**, 6, 101 (1980).
- [8] Коломиец Б.Т., Любин В.М., Федоров В.А. *Письма в ЖТФ* **5**, 1, 3 (1979).
- [9] Дьяченко Н.Г., Стыс Л.Е., Тюрин А.В., Цукерман В.Г., Шевелева А.С. *Фотохимические процессы регистрации голограмм.* Л. (1983). 84 с.
- [10] Дьяченко Н.Г., Ремесник В.Г., Трофименко М.Ю., Тюрин А.В., Цукерман В.Г., Шевелева А.С. *УФЖ* **27**, 8, 1147 (1982).
- [11] Стыс Л.Е. *Успехи науч. фотографии* **26**, 41 (1990).
- [12] Карнатовский В.Е., Наливайко В.И., Цукерман В.Г. *Квантовая электрон.* **3**, 1, 219 (1976).
- [13] Дьяченко Н.Г., Карнатовский В.Е., Мандель В.Е., Тюрин А.В., Цукерман В.Г., Шевелева А.С. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **5**, 385 (1979).
- [14] Дьяченко Н.Г., Карнатовский В.Е., Мандель В.Е., Тюрин А.В., Цукерман В.Г., Шевелева А.С. *Автометрия* **3**, 78 (1979).
- [15] Дьяченко Н.Г., Попов А.Ю., Тюрин А.В., Шевелева А.С. *УФЖ* **28**, 5, 742 (1983).
- [16] Стыс Л.Е., Фойгель М.Г. *ФТП* **19**, 2, 217 (1985).
- [17] Street R.A., Mott N.F. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 22, 1293 (1975).
- [18] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 2, 1504 (1976).
- [19] Стыс Л.Е., Фойгель М.Г. *ФТП* **13**, 11, 2087 (1979).
- [20] Шевелева А.С. Автореф. канд. дис. Одесса (1983). 19 с.
- [21] Дьяченко Н.Г., Попов А.Ю., Трофименко М.Ю., Тюрин А.В., Шевелева А.С. *ФТП* **16**, 10, 1872 (1982).
- [22] Семак Д.Г., Марьян М.И., Микла В.И. *Фундаментальные основы оптической памяти и среды.* Киев (1987). В. 18, 52 с.
- [23] Семак Д.Г., Кикинешы А.А., Туряница И.И. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **2**, 138 (1977).
- [24] Гуревич С.Б., Ильяшенко И.Н., Коломиец Б.Т. *Структура и свойства некристаллических полупроводников.* Л. (1976). 455 с.
- [25] Полинг Л. *Общая химия.* М. (1973). 683 с.
- [26] Любин В.М., Федоров В.А. *ФТТ* **26**; 8, 2315 (1981).