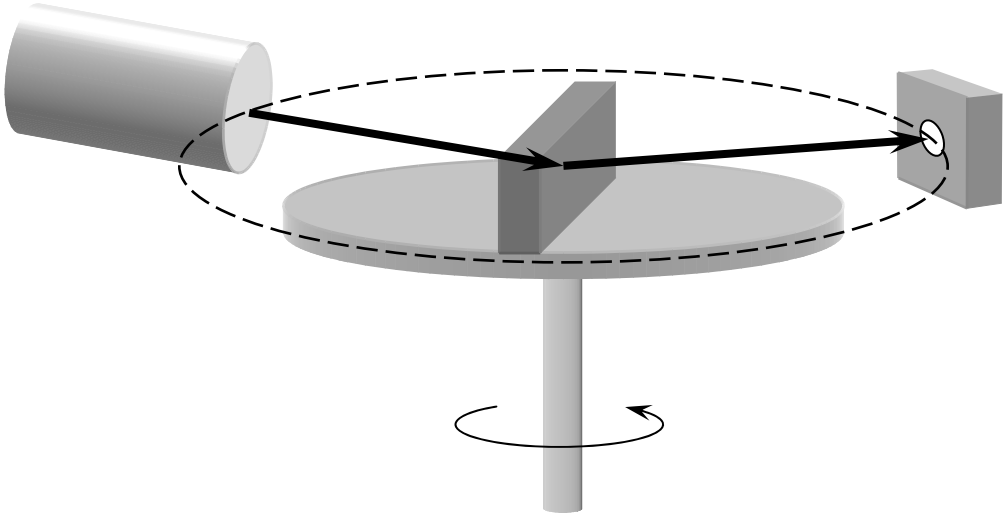
А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ



ИТМО
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Санкт-Петербург

2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

ПРИОРИТЕТНЫЕ НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ «Образование»

ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

ИТМО
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Санкт-Петербург

2009

Щеулин А.С., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И. Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски, – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 127 с.

Монография посвящена двум малоизученным классам голографических материалов на основе фторидных кристаллов со структурой флюорита, содержащих фотохромные центры окраски, фториду кальция и фториду кадмия. Один из этих классов (фторид кальция) используется для записи высокостабильных голограмм, на основе второго класса (фторид кадмия) созданы голографические среды, работающие в реальном времени. Обсуждаются методы получения кристаллов с центрами окраски, механизмы их фотохромии, физические свойства указанных сред. Рассмотрены процессы записи голограмм, их свойства и характеристики. Приводятся примеры использования голографических элементов, изготовленных на основе этих сред, для решения конкретных задач. Монография предназначена для студентов технических вузов, обучающихся по физическим, оптическим и информационным специальностям.

В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2009

© Щеулин А.С., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И., 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..……6
ГЛАВА 1. АДДИТИВНОЕ ОКРАШИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И КАДМИЯ……...……9
§ 1.1. Методы аддитивного окрашивания кристаллов фторидов кальция и кадмия……..……..……9
§ 1.2. Процессы на поверхности окрашиваемых кристаллов……15
§ 1.3. Процессы в объеме окрашиваемых кристаллов……...……17
§ 1.4. Влияние аддитивного окрашивания на структуру кристаллов……...22
§ 1.5. Обесцвечивание аддитивно окрашенных кристаллов……..…...24
ГЛАВА 2. ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМНИ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ……...…….……..27
§ 2.1. Фотохромные центры и механизм фотохромных преобразований в полупроводниковых кристаллах фторида кадмия…….....27
§ 2.2. Механизмы записи и считывания голограмм, характеристики голографических сред на основе кристаллов фторида кадмия…….……38
ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ……...…….……...45
§ 3.1. Общие принципы голографической коррекции волновых фронтов и изображений……..……..45
§ 3.2. Голографический корректор на основе кристалла CdF_2:In……..48
§ 3.3. Оптическая пространственная фильтрация образов……....……..55
§ 3.4. Коррелятор совместного преобразования Фурье с фильтром пространственных частот на основе кристалла CdF_2:Ga……...59
ГЛАВА 4. ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ…….……..65
§ 4.1. Центры окраски в кристаллах фторида кальция……..……65
§ 4.2.Фотохромные преобразования в кристаллах фторида кальция……...71
§ 4.3. Механизмы записи и считывания голограмм в

аддитивно окрашенных кристаллах фторида кальция……...80
§ 4.4. Характеристики голографических сред на основе
кристаллов фторида кальция……88
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД
НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ……..97
§ 5.1. Применение голографических элементов на основе
фторида кальция в метрологии – голографическая призма……..97
§ 5.2. Кристалл фторида кальция с голограммой
как 1D фотонный кристалл…….……106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..…….…111
ЛИТЕРАТУРА……..……...113

Список основных обозначений

Me – катион в кристаллах со структурой флюорита
a – постоянная решетки
УФ – ультрафиолетовая (область спектра)
ИК – инфракрасная (область спектра)
V_F^+ – анионная вакансия
e^- – электрон
e – заряд электрона
e_{hydr} – электрон, локализованный на водородоподобной орбите
[G] – конфигурация инертного элемента
M – атом галлия или индия
TM – атом переходного металла
РЗ – редкоземельный (элемент)
k – константа Больцмана
f – сила осциллятора
η – дифракционная эффективность
n_{Sh} – концентрация мелких центров
n_D – концентрация глубоких центров
n_Σ – суммарная концентрация электронов, введенных в кристалл при его аддитивном окрашивании
ОВФ – обращение волнового фронта
ЖК ПМС – жидкокристаллический пространственный модулятор света
$\theta_д$ – дифракционный предел расходимости
m^* – масса полярона
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
Λ – пространственный период голографической решетки
α – коэффициент поглощения кристалла
n – показатель преломления кристалла
ε – диэлектрическая проницаемость

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая монография посвящена сравнительно малоизученным классам голографических материалов на основе фторидных кристаллов со структурой флюорита, содержащих фотохромные центры окраски. Структура флюорита, название которой связано с минералом флюорит (природная форма фторида кальция) принадлежит к пространственной группе $O_h^5(Fm3m)$. Ионы металла Me^{2+}= Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} или Cd^{2+} в этой структуре образуют кубическую гранецентрованную подрешетку, имеющую постоянную *a*, и расположены в центре куба, образованного анионами F^-. Занятые катионами и «пустые» кубы анионной подрешетки чередуются друг с другом (рис. В.1). Координационные числа ионов F^- и Me^{2+} равны соответственно 4 и 8.

Характерной особенностью этой структуры является жесткость катионной и высокая лабильность анионной подрешетки, которой благоприятствует огромное количество пустот катионной подрешетки – междоузлий.

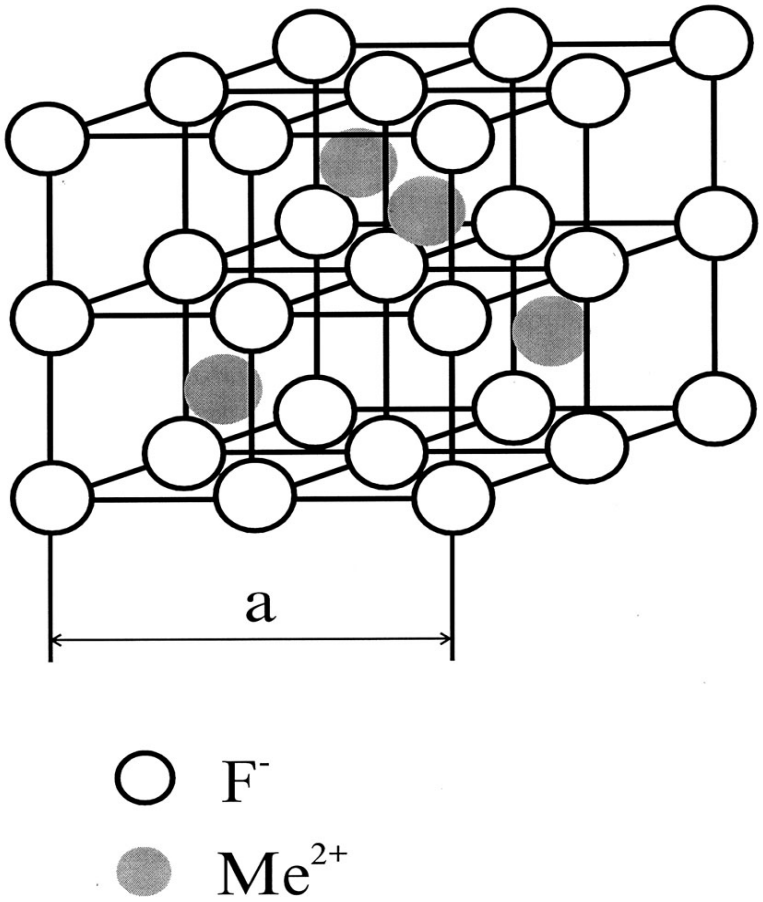


Рис. В.1. Структура флюорита

Кристаллы со структурой флюорита – это широкозонные диэлектрики, прозрачные в широкой спектральной области, включающей видимую и значительную часть ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областей спектра. Фториды кальция и бария являются одними из основных оптических материалов, они широко используются в оптической технике. Повышенный интерес к ним в последнее время связан с их применением в качестве материалов фотолитографии, используемых, совместно с эксимерными лазерами, в производстве полупроводниковых чипов.

Сами по себе, кристаллы со структурой флюорита нефотохромны, оптическое излучение в области прозрачности этих кристаллов не изменяет их оптические свойства. Для придания им этого свойства в них должны быть созданы фотохромные центры. По способу создания таких центров эти кристаллы могут быть разделены на две группы. К одной из них принадлежат фториды щелочноземельных металлов, характерным представителем этой группы кристаллов является фторид кальция. Вторая группа состоит из одного кристалла – фторида кадмия.

Создание центров окраски во фториде кальция требует дополнительной – после выращивания кристаллов – процедуры, отжиге в восстановительной атмосфере паров металла-катиона. В ходе этой процедуры, именуемой аддитивным окрашиванием, восстановитель реагирует с решёточным фтором у поверхности кристалла. В ходе этой реакции возникают анионные вакансии и электроны, которые диффундируют вглубь кристалла. Диффундирующие в кристалл анионная вакансия и электрон могут рекомбинировать с образованием простейших *F*-центров окраски, которые в процессе окрашивания могут преобразовываться в более сложные центры, включающие несколько (или много) вакансий и электронов.

Одновалентные примеси модифицируют это процесс, поскольку в легированных кристаллах возможно образование, так называемых, возмущенных центров окраски, в состав которых входит ион примеси. Окрашиваются как чистые, так и легированные кристаллы CaF_2. Поскольку структура флюорита характеризуется преимущественно ионным характером химической связи, внедрение гетеровалентных примесей сопровождается образованием в процессе роста кристаллов собственных дефектов, компенсирующих дополнительный заряд, вносимый остовом примеси. Эти дефекты образуются в анионной (фторной) подрешетке. Для одновалентных примесей (в частности, литий и натрий) такими дефектами являются анионные вакансии, V_F^+.

В основе фотохромии фторида кальция лежит индуцированное светом преобразование центров окраски из одного типа в другой. Фотохромия легированных кристаллов фторида кальция связана, прежде всего, с *ионным движением*. Под действием света и тепла происходит перемещение по кристаллу анионных вакансий, отщепившихся от ионизованных центров окраски (или, если это *F* центры, образующихся при их ионизации). Этот процесс приводит, в конечном счете, к формированию центров окраски с другим составом и структурой, нежели до освещения кристалла, и сопутствующему изменению его оптических свойств. Следует заметить, что примеси лития и натрия сравнительно слабо влияют на электронную структуру и оптические свойства центров окраски во фториде кальция, но определяют их номенклатуру.

В кристаллах CdF_2 *F*-центры не образуются, поэтому нелегированные кристаллы CdF_2 не окрашиваются. Окрашиваются кристаллы, содержащие трехвалентные (донорные) примеси. Их избыточный заряд компенсируется (при выращивании) междоузельными ионами F^-. В процессе окрашивания диффундирующие в объем анионные вакансии рекомбинируют с междоузельными ионами F^-, а свободные электроны, локализуясь на примесях, образует центры окраски. Две из этих примесей, галлий и индий, образуют так называемые «бистабильные центры», в которых примесь, входящая в состав центра может находиться в двух валентных состояниях. Оптическое излучение переводит эти центры из одного состояния в другое. Такой переход связан преимущественно с *электронным движением*, хотя оно сопровождается изменением ионной конфигурации центра.

Фотохромные кристаллы фторидов кальция и кадмия различаются не только по природе их фотохромии, но и по характеристикам фотохромных преобразований. Во фториде кальция определенный тип этих преобразований сохраняется практически неограниченное время; эти материалы являются высокостабильными голографическими средами. Голограммы, записываемые в кристаллах фторида кадмия, распадаются за сравнительно короткое время (оно зависит от примеси и от температуры), поэтому среды на основе этого кристалла являются материалами голографии в реальном времени.

Отметим, что данная монография, основанная на оригинальных работах авторов или с их непосредственным участием, выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» Федерального агентства по образованию, регистрационный номер проекта 2.1.2.2745.

ГЛАВА 1. АДДИТИВНОЕ ОКРАШИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И КАДМИЯ

§ 1.1. Методы аддитивного окрашивания кристаллов фторидов кальция и кадмия

Аддитивным окрашиванием называется изменение окраски кристалла при нарушении его стехиометрии, например, при прокалке кристалла в восстановительной газовой атмосфере или при пропускании через него ионного тока. В ходе этого процесса в объеме кристалла происходит замещение анионов (в узельной или междоузельной позиции) электронами, которые поддерживают его зарядовую нейтральность, нарушаемую при изменении стехиометрического состава. Эти электроны локализуются на собственных или примесных дефектах решетки, и создают дополнительные полосы поглощения, изменяя окраску кристалла. Наиболее подробно аддитивное окрашивание изучено для щелочно-галоидных кристаллов и для кристаллов фторидов двухвалентных металлов, имеющих структуру флюорита (фториды щелочноземельных металлов, кадмия и свинца).

Альтернативным аддитивному окрашиванию является радиационное окрашивание, при котором стехиометрия кристалла не нарушается, а дополнительные электроны образуются при воздействии на кристалл высокоэнергетического излучения. Заряд электронов компенсируется зарядом собственных дырочных дефектов, образующихся при радиационном воздействии; как правило, это автолокализованные дырки.

Характерными дефектами структуры флюорита являются дефекты Френкеля, т.е. анионная вакансия и междоузельный ион фтора, F^-; энергии их образования приведены в табл. 1.1. Данные, приведенные в табл. 1.1, свидетельствуют о жесткости катионной и лабильности анионной подрешетки кристаллов со структурой флюорита. Дефекты Френкеля обеспечивают поддержание зарядовой нейтральности при нарушении стехиометрии вследствие легирования кристаллов гетеровалентными примесями. Для этих кристаллов диффундирующим агентом в процессе окрашивания может быть либо анионная вакансия, либо междоузельный ион фтора; их движение (в противоположных направлениях) обуславливает конечный результат процесса окрашивания - замену анионов на электроны. Сравнение энергий активации для процессов миграции междоузельных ионов и анионных вакансий в кристаллах со структурой флюорита приводит к заключению, что первые имеют меньшую подвижность, нежели вторые (табл. 1.1). То обстоятельство, что

определяющую роль в процессе окрашивания играют анионные вакансии, было экспериментально подтверждено для фторида кадмия (см. ниже).

Экспериментальное изучение процесса аддитивного окрашивания кристаллов CaF_2 и CdF_2 производилось в отпаянных вакуумированных кварцевых ампулах с навеской металла-катиона (CaF_2), в атмосфре водорода (CdF_2) и в газорегулируемой «тепловой трубе» – устройстве, позволяющем в широких пределах варьировать параметры процесса – время окрашивания, температуру, *T*, и давление паров металла [2].

Таблица 1.1. Энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки в щелочноземельных фторидах [1]

Кристалл	Тип дефекта	Энергия образования дефекта, эВ
CaF_2	Френкеля (анионный)	2,6–2,7
	Шоттки	7,0–8,6
	Френкеля (катионный)	8,5–9,2
SrF_2	Френкеля (анионный)	2,2–2,4
	Шоттки	6,9–9,1
	Френкеля (катионный)	8,2–8,6
BaF_2	Френкеля (анионный)	1,6–1,9
	Шоттки	6,3–6,9
	Френкеля (катионный)	7,8–8,0

В процессе аддитивного окрашивания должно быть обеспечено равновесие между давлением пара металла и концентрацией вводимых в кристалл дефектов. Важной характеристикой процесса является время установления равновесия. В том случае, если это время достаточно велико по сравнению со временем установления режима окрашивания, т.е. давления пара и температуры кристалла, то, прерывая окрашивание до достижения равновесия, можно реализовать градиентную окраску кристалла. В противном случае после установления требуемого режима происходит равномерное окрашивание всего объема образца. Как показано ниже, для фторида кальция время установления равновесия, зависящее от параметров процесса, варьируется в широких пределах, что делает возможной как градиентную, так и равномерную окраску объемного образца. Для фторида кадмия это время столь мало, что этот кристалл всегда окрашивается однородно.

В ампульном методе ампула находится в градиентной печи, в горячей зоне которой находится образец, а в более холодной – навеска металла, что позволяет независимо устанавливать температуру и давление паров металла. Поскольку насыщающее давление пара металла сильно

зависит от температуры, ампульный метод не позволяет точно регулировать давление пара.

Сущность метода тепловой трубы (рис. 1.1, 1.2), образованной печью (*7*) и холодильником (*6*) (металлическая трубка, охлаждаемая проточной водой), состоит в пространственном разделении буферного газа (например, гелия или аргона) и паров металла за счет вертикально направленной диффузии металла в условиях градиента температуры, создаваемого печью и холодильником. Пары металла конденсируются при температуре точки росы в области, расположенной выше контейнера (*8*) с кристаллом (*9*). Режим тепловой трубы требует, чтобы атомная масса металла превышала атомную массу буферного газа. Выполнение этого условия предотвращает конвекционные потоки, нарушающие устойчивость процесса окрашивания.

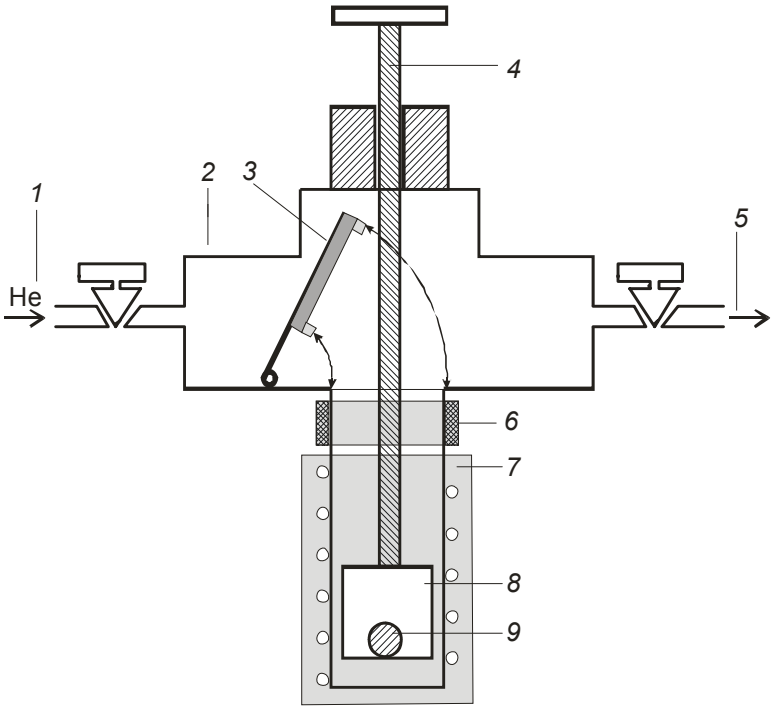


Рис. 1.1. Схема установки “тепловая труба”. *1* – устройство для напуска гелия, *2* – вакуумная камера из нержавеющей стали, *3* – вакуумный затвор, *4* – манипулятор для перемещения контейнера с образцом (шток), *5* – трубка к вакуумному насосу, *6* – водоохлаждаемый холодильник , *7* – печь, *8* – контейнер, *9* – окрашиваемый образец.

Жидкая фаза металла стекает в нижнюю более горячую часть тепловой трубы и испаряется в ней, механически вытесняя легкий буферный газ. Давление в системе определяется давлением буферного газа. Шток (*4*) позволяет вертикально перемещать кристалл, который после завершения процесса окрашивания помещается в камеру (*2*), которая

отделяется от тепловой трубы вакуумным шлюзом (*3*), после чего с помощью заполнения камеры буферным газом производится быстрое охлаждение кристалла. Сменные контейнеры позволяют проводить аддитивное окрашивание образцов с различными размерами.

Метод тепловой трубы позволяет почти независимо регулировать давление пара металла и температуру кристалла, размещаемого в горячей нижней части трубы. При фиксированном давлении температура кристалла может превышать температуру точки росы, но она не может быть понижена относительно этой точки, поскольку следствием этого была бы конденсация паров металла и падение его парциального давления, делающее режим окрашивания неустойчивым.

Рис. 1.2. Внешний вид установки “тепловая труба”.

Проведение процесса окрашивания при сравнительно низкой температуре (T < 730°C) целесообразно проводить ампульным методом, несмотря на отмеченную выше сложность точной фиксации величины давления. Фторид кадмия также может быть окрашен ампульным методом при температуре 300 ÷ 500°C. Следует отметить, что для фторида кадмия окрашивание как ампульным методом, так и в тепловой трубе позволяет получать однородную окраску кристалла, в то время как для фторида кальция такая окраска возможна только в тепловой трубе.

При сравнительно высокой температуре и давлении возможность фиксации величины давления, оказывающего определяющее влияние на интенсивность окраски, делает предпочтительным использование тепловой трубы. Следует также иметь в виду, что при $T > 730°C$ имеет место взаимодействие кальция с кварцем, приводящее к постепенному уменьшению эффективного веса навески и к разрушению ампулы.

При аддитивном окрашивании кристаллов фторида кальция в работе [3] в качестве буферного газа был использован аргон, окрашивание проводилось при давлении порядка 10 мм ртутного столба. В работах [4, 5] в качестве буферного газа использован гелий; окрашивание производилось при давлении буферного газа в диапазоне 0,1 ÷ 1,0 мм ртутного столба.

В принципе, аналогичное парам кадмия действие на кристаллы фторида кадмия могут оказывать пары щелочных металлов (Li, Na, K). Последние по реакции замещения должны разрушать тонкий слой на поверхности фторида кадмия, удаляя из него фтор и образуя на нем налет металлического кадмия, выполняющего в процессе аддитивного окрашивания ту же функцию, что и его пары. Щелочные металлы, являясь промежуточным буфером в системе гелий – щелочной металл – кадмий, обеспечивают высокую стабильность системы, предотвращая вынос кадмия в холодные части установки и позволяют использовать навеску кадмия в течение длительного времени.

Условия окрашивания в тепловой трубе таковы, что испарение кадмия происходит сравнительно медленно, так что кристалл оказывается фактически под действием его химического потенциала. При наличии в трубе достаточного количества кадмия происходит оттеснение его парами более легких паров щелочного металла аналогично описанному выше механизму для гелия, так что паровая фаза обогащается парами кадмия. Таким образом, реакция в объеме происходит так же, как и при прогреве в парах кадмия: междоузельные ионы фтора замещаются электронами.

При окрашивании кристаллов фторида кальция в качестве промежуточного буферного газа, обеспечивающего достижение режима тепловой трубы при температуре $T = 720 \div 850°C$, можно использовать пары лития. Смесь кальций-литий предотвращает конденсацию кальция, имеющего температуру плавления 851°C и давление насыщающих паров кальция при этой температуре 1,5 мм ртутного столба, в твердую фазу. Сравнительно низкая температура плавления лития (196°C) и ничтожное давление его насыщающих паров при этой температуре обеспечивают динамическое разделение смеси кальций-литий, препятствующее конденсации кальция в твердую фазу. В результате, кальций конденсируется в жидкую фазу смеси кальций-литий. В процессе эксплуатации установки жидкая фаза стекает в нижнюю горячую часть

установки и испаряется, таким образом, предотвращается вымерзание активного агента – кальция – в холодных частях установки. Практически, одна загрузка установки металлом обеспечивает устойчивую работу в течение более 100 часов и позволяет провести примерно 100 циклов окрашивания (один цикл занимает время от 30 минут до 2-х часов).

Рис. 1.3. Капли металла на штоке тепловой трубы, образовавшиеся в процессе аддитивного окрашивания кристалла CaF_2.

Рис. 1.3 демонстрирует распределение сконденсированного в процессе окрашивания металла (смеси кальций-литий) на штоке, полученное при быстром извлечении штока с контейнером из тепловой трубы в холодную часть установки.

Таким образом, режим тепловой трубы может быть реализован при достаточно низком давлении буферного газа.

Использование промежуточного буферного газа позволяет аддитивно окрашивать кристаллы фторида кальция, размер которых ограничен только габаритами контейнера с образцом (рис. 1.4).

Рис. 1.4. Образец толщиной 6 мм, вырезанный из кристалла флюорита (справа) и аналогичный образец, вырезанный из аддитивно окрашенного кристалла (слева).

При окрашивании легированных кристаллов фторида кадмия широко используется ампульный метод (в печь помещается запаянная ампула с кристаллом и навеской кадмия). Наряду с этим методом, использовалось также окрашивание в газорегулируемой стеклянной установке в атмосфере водорода. При горизонтальном расположении трубки с кристаллом окрашивание было весьма слабым, при этом на стенках холодной части установки конденсировался металлический кадмий. При наклоне трубки запаянным концом вниз на угол (50 ÷ 60)° интенсивность окрашивания существенно возрастет. По-видимому, при этом имеет место разделение смеси паров кадмия и водорода, при этом более тяжелые пары кадмия оттесняли водород по механизму тепловой трубы. Это предположение подтверждается тем, что добавление навески металла в трубку с образцом не приводило к увеличению интенсивности окраски. Перечисленные выше факты свидетельствуют о том, что даже в атмосфере водорода восстанавливающим агентом являются пары кадмия.

§1.2. Процессы на поверхности окрашиваемых кристаллов

При прогреве в парах металла-катиона происходит наращивание решетки, при этом необходимые для этого анионы заимствуются из приповерхностного слоя. В этом слое образуются вакансии, диффундирующие в объем кристалла. Поток вакансий сопровождается потоком электронов, отдаваемых атомами металла и поддерживающих зарядовую нейтральность кристалла в процессе его окрашивания. Параллельно, на поверхности кристалла идет процесс разложения, следствием которого является образование слоя металла. Высвобождающийся при этом фтор либо выделяется в газовую фазу, либо

остается в объеме кристалла, рекомбинируя с анионными вакансиями, возникающими в результате действия предыдущего механизма (наращивания решетки), уменьшая тем самым их концентрацию. Таким образом, по отношению к образованию диффундирующего дефекта решетки, анионной вакансии, эти два процесса следует рассматривать как противоположно направленные. Скорость наращивания решетки возрастает при увеличении давления пара металла, в то время как скорость разложения кристалла зависит, в основном, от его температуры.

Рассмотрим особенности реакций, протекающих на поверхности обоих исследуемых кристаллов, при их аддитивном окрашивании.

В результате взаимодействия с парами металла возникает эрозия поверхности кристалла, зависящая от его температуры. Для фторида кальция эрозия возникает в результате окрашивания при $T > 720°C$, для фторида кадмия она наблюдается практически при любой температуре, при которой имеет место его окрашивание ($T > 300°C$).

Для фторида кадмия при достаточно большом давлении паров металла на эрозированной поверхности образуется пористый слой металлического кадмия. Появление этого слоя свидетельствует о том, что на поверхности фторида кадмия в условиях окрашивания происходит эффективное разложение кристалла. Выделяющийся при этом металл переходит в газовую фазу при малом давлении его паров и остается на поверхности кристалла при давлении, близком к давлению насыщающих паров. Возникающий при разложении поверхностного слоя фтор рекомбинирует с анионными вакансиями, образующимися в результате взаимодействия с металлической пленкой на поверхности[1]. Таким образом, процесс разложения поверхности ограничивает поток анионных вакансий, диффундирующих в объем кристалла. С этим ограничением связано то обстоятельство, что легированные кристаллы CdF_2, в принципе, не могут быть сильно окрашены. Данные по проводимости показывают, что предельная концентрация электронов (и анионных вакансий), которые могут быть введены в эти кристаллы при аддитивном окрашивании, не превышает единиц 10^{18} см$^{-3}$. Как показывает опыт, суммарное число вакансий, введенных в кристалл, не может быть увеличено повышением температуры, поскольку последнее приводит к интенсивному разложению поверхности, т.е. к разрушению кристалла. Заметим, что при окрашивании фторида кадмия давление паров кадмия ограничено металлической пленкой, образующейся на его поверхности.

[1] Эта пленка в процессе окрашивания фторида кадмия выполняет ту же функцию, что и пары металла.

При окрашивании фторида кальция эрозия поверхности выражена значительно слабее, и на ней не образуется металлического слоя. Оба этих факта свидетельствуют о том, что для фторида кальция процесс разложения поверхности имеет значительно меньшую скорость, нежели для фторида кадмия, несмотря на то, что для последнего окрашивание производится при существенно более низкой температуре [5].

§1.3. Процессы в объеме окрашиваемых кристаллов

Процессы, протекающие в объеме окрашиваемых кристаллов фторида кальция и кадмия, определяются природой центров окраски в каждом из них.

Во фториде кальция возможно образование собственных центров окраски, простых, состоящих из одной, двух, трех или четырех анионных вакансий с электронами (соответственно *F*-, *M*-, *R*- и *N*-центры), и высоко-агрегированных, включающих большее число вакансий. При аддитивном окрашивании кристаллов CaF_2 диффундирующие в объем вакансии и электроны могут рекомбинировать с образованием центров окраски. При температуре окрашивания фторида кальция (T = 720 ÷ 850°C) таковыми являются преимущественно *F*-центры, часть которых, однако, находится в ионизованном состоянии (анионная вакансия + электрон в зоне проводимости). При охлаждении кристалла происходит агрегация вакансий, приводящая к образованию других, простых и высоко-агрегированных центров. Их номенклатура в окрашенном кристалле зависит от скорости охлаждения. Эта скорость определяется как параметрами процедуры окрашивания, так и размерами и конфигурацией окрашиваемого образца. При достаточно быстром охлаждении («закаливании»), которое возможно для достаточно тонких, не более 0,5 мм, образцов, возникают преимущественно *F*- и *M*-центры, в то время как при медленном охлаждении присутствуют *N*-, *R*-, *M*- и, по-видимому, *F*-центры. Это относится как к чистым кристаллам, так и к кристаллам, содержащим малую, меньше ~ 10^{18} см$^{-3}$, концентрацию щелочных примесей.

В аддитивно окрашенных кристаллах со значительной, более 10^{18} см$^{-3}$, концентрацией щелочных примесей доминируют высоко-агрегированные центры.

Собственные центры окраски во фториде кадмия не образуются [1]. Это означает, что основное состояние гипотетического *F*-центра находится в резонансе с зоной проводимости, что обуславливает его быстрый распад. Образование центров окраски в CdF_2 связано с примесями 3-ей группы периодической системы элементов. При выращивании легированного

кристалла заряд остова этих примесей (+1) компенсируется междоузельными ионами F^-. При диффузии в объем кристалла анионных вакансий и электронов вакансии рекомбинируют с этими ионами, а электроны локализуются в зоне проводимости или захватываются на центрированные на примесях водородоподобные орбиты, переводя диэлектрический после выращивания кристалл в полупроводниковое состояние. Донорная примесь, перешедшая после захвата электрона в нейтральное состояние, является центром окраски во фториде кадмия, поскольку с ней связана фотоионизационная полоса поглощения в ИК-области спектра. Две из примесей донорного типа, галий и индий, проявляют во фториде кадмия свойство бистабильности, в их спектре поглощения присутствуют две полосы (см. главу 2).

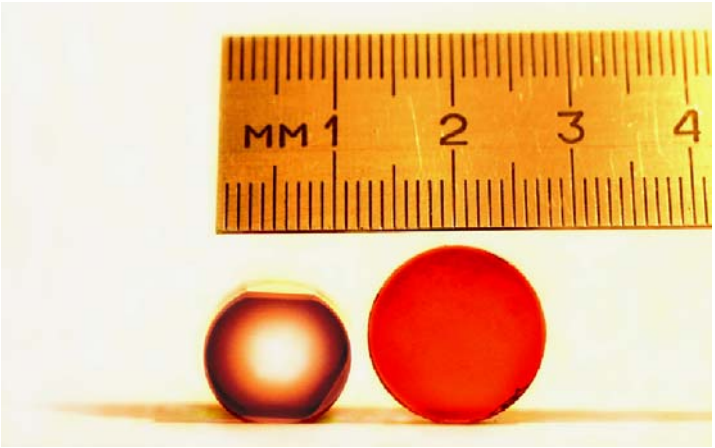


Рис. 1.5. Градиентно (слева) и равномерно (справа) окрашенные кристаллы CaF_2:Na толщиной 18 мм и 6 мм соответственно.

Выше отмечено, что диффундирующие в легированный кристалл CdF_2 вакансии рекомбинируют с междоузельными ионами фтора. При стандартной процедуре окрашивания в тепловой трубе в результате этого процесса исчезает лишь малая доля этих ионов, не превышающая нескольких процентов для кристалла CdF_2:In и нескольких десятых процента для кристалла CdF_2:Ga, при том, что максимальная концентрация примесей в исследованных нами кристаллах составляла единицы 10^{19} см$^{-3}$ для In и ~10^{20} см$^{-3}$ для Ga. Это означает, что при окрашивании легированных In и Ga кристаллов CdF_2 в них может быть введено лишь ограниченное число анионных вакансий не превышающее 10^{18} см$^{-3}$, что согласуется с оценкой, приведенной в предыдущем разделе.

Важное различие фторидов кальция и кадмия, с точки зрения их аддитивного окрашивания, состоит в том, что диффундирующие в объем анионные вакансии и электроны во фториде кальция могут

рекомбинировать, образуя малоподвижные центры окраски, в то время как для фторида кадмия образование таких центров невозможно [1]. Указанная рекомбинация ответственна за сравнительно малую скорость диффузии вакансий и электронов во фториде кальция. При не слишком высокой температуре время установления равновесия между давлением паров кальция и концентрацией анионных вакансий во всем объеме кристалла CaF_2 превышает время установления режима окрашивания (типичные значения последнего составляют 30 ÷ 60 минут), и это создает условия для его градиентной окраски. Скорость окрашивания (увеличения толщины окрашенного слоя) возрастает с увеличением температуры кристалла. За 30 минут при T = 710°C окрашивается тонкий поверхностный слой толщиной ~0,1 мм, при T = 730° толщина окрашенного слоя увеличивается до ~1 мм, при T = 820 ÷ 850°C образец с типичными размерами 1×1×1 см окрашивается равномерно по всему объему. Примеры градиентно и равномерно окрашенных образцов кристаллов CaF_2:Na приведены на рис. 1.5.

Градиентно окрашенные образцы кристаллов фторида кальция могут быть использованы для создания диафрагм коррегирующих волновой фронт излучения мощных лазерных систем. Создание таких систем с расходимостью, близкой к дифракционному пределу, требует использования «мягких» (аподизирующих) апертур, т.е. элементов с заданной радиальной зависимостью профиля пропускания. Такие апертуры должны иметь заданный профиль, сочетать большое значение оптической плотности в непрозрачной части диафрагмы с высокой прозрачностью в центральной ее зоне, а также обладать высокой механической, термической и лучевой прочностью.

Указанным выше требованиям удовлетворяют аподизирующие диафрагмы на основе кристаллов флюорита, содержащих высоко-агрегированные центры окраски. Такие центры могут быть сформированы в аддитивно окрашенных кристаллах чистого флюорита или флюорита, содержащего малую концентрацию щелочных примесей, подвергнутых последующему облучению ультрафиолетовым (УФ) излучением при повышенной температуре. Первая из этих операций создает, простые центры окраски, состоящие из одной–четырех анионных вакансий с электронами; эти центры имеют полосы поглощения в УФ и в сине-зеленой части видимой области спектра. Вторая операция преобразует их в высоко-агрегированные центры, поглощающие в инфракрасной (ИК) области спектра; путем подбора температуры, при которой производится облучение их поглощение может быть совмещено с длиной волны лазерного излучения (см. главу 2). Вторая операция позволяет сформировать требуемый профиль поглощения.

Теоретический расчет картины дифракции лазерного излучения при его прохождении через мягкую апертуру показывает, что для оценки аподизирующей способности апертуры ее профиль удобно аппроксимировать супергауссовым контуром вида:

$$T(\mathrm{r}) = T_{\mathrm{o}} \cdot \exp[-(r/R)^N],$$

где $T(r)$ – пропускание в зависимости от расстояния до центра апертуры r, T_{o} – пропускание в центре апертуры, R – расстояние от центра апертуры до точки, в которой $T = T_{\mathrm{o}}$ /e, N – порядок супергауссова закона.

Были проведены эксперименты, показавшие перспективность такого подхода, и запатентованы принципиальные решения, лежащие в основе записи подобных диафрагм [6,7]. При этом использовались однородно окрашенные диски флюорита толщиной порядка 1 мм, а параметры супергауссова профиля подбирались таким образом, чтобы была подавлена дифракционная картина, характерная для «жестких» (круглых металлических) апертур. Пропускание в центральной части полученной таким образом диафрагмы составляло 80 ÷ 90%, а контраст, измеренный по отношению коэффициентов поглощения в центральной и краевой зоне, достигал 0,01 (рис. 1.6).

Как было установлено, подобные апертуры могут эксплуатироваться как внутри резонатора твердотельного лазера, так и вне его при плотности энергии нано- и пикосекундных импульсов до 700 МВт/см^2 в режиме модулированной добротности и до 10 Вт/см^2 в непрерывном режиме. Длительная эксплуатация в указанных режимах не приводит к каким-либо изменениям в профиле диафрагм. При этом у элементов сохраняется высокая лучевая прочность и теплопроводность, близкие к соответствующим значениям для чистого флюорита.

В случае принудительного охлаждения такие элементы могут эксплуатироваться и в более жестком режиме.

Градиентная окраска, при которой в центральной зоне сохраняется прозрачность чистого флюорита, наряду с увеличением толщины образца, по сравнению с использованной ранее, должна повысить достижимый контраст аподизирующей диафрагмы на порядки величины.

Интенсивность окраски при равномерном окрашивании кристаллов CaF_2 зависит от давления кальция. В тепловой трубе эту величину можно регулировать в широких пределах с помощью давления буферного газа (гелий). Интенсивность окраски может быть увеличена в результате окрашивания при большем давлении гелия, а при уменьшении давления наблюдается ослабление интенсивности окраски ранее окрашенных при высоком давлении кристаллов. Это свидетельствует об установлении

динамического равновесия между давлением паров металла и концентрацией введенных в кристалл анионных вакансий и электронов.

Для фторида кадмия градиентная окраска не наблюдается при любом режиме его окрашивания. Этот факт свидетельствует о том, что при окрашивании фторида кадмия эффективность рекомбинации анионной вакансии с междоузельным ионом фтора и эффективность локализации электрона на примеси в этом кристалле значительно меньше, чем эффективность образования *F*-центра (рекомбинации вакансии с электроном) во фториде кальция.

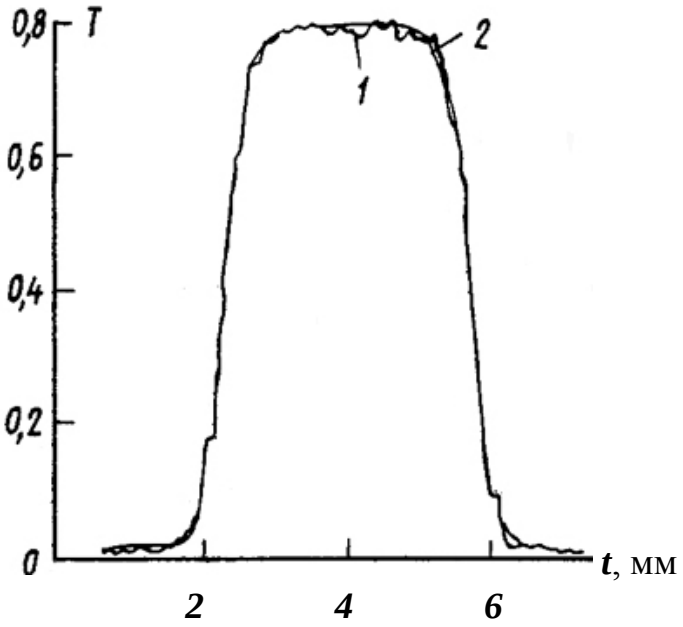


Рис. 1.6. Профиль пропускания аподизирующей апертуры на длине волны 1,064 мкм, записанной на диске из флюорита толщиной 1 мм и диаметром 8 мм (*1*) и аппроксимирующий супергауссов профиль (*2*). *t* – координата на диаметре диска, отсчитываемая от его края.

Как отмечено выше, в процессе окрашивания фторида кадмия имеет место конкуренция двух механизмов – наращивания кристалла и его разложения. Последнее является ограничивающим фактором по отношению к формированию диффундирующих в объем анионных вакансий. Таким образом, интенсивность окраски определяется соотношением скоростей разложения фторида кадмия и взаимодействия приповерхностного фтора с парами кадмия, ведущего к наращиванию поверхности кристалла.

§1.4. Влияние аддитивного окрашивания на структуру кристаллов

Аддитивное окрашивание, при котором в кристалл вводятся анионные вакансии, нарушает его структуру, в частности, создает в нем значительные напряжения. На рис. 1.7 и 1.8 показаны снятые в скрещенных поляроидах фотографии образца, вырезанного из весьма совершенного кристалла CaF_2, до (рис. 1.7) и после (рис. 1.8) аддитивного окрашивания.

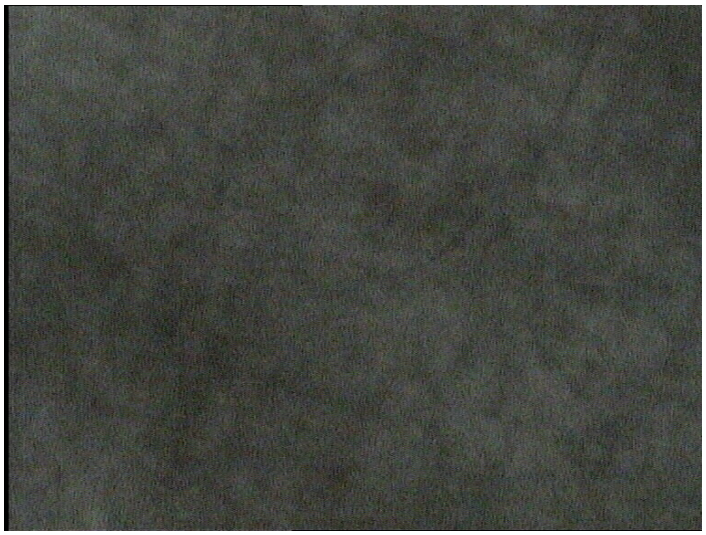


Рис. 1.7. Образец, вырезанный из чистого кристалла CaF_2 в скрещенных поляроидах. Неявно выраженные «облака» определяются несовершенством поляроидов; они наблюдаются и при отсутствии между ними кристаллического образца.

Напряжения, бывшие пренебрежимо малыми до окрашивания, после этой процедуры возрастают до сотен нм/см. С этими, индуцированными окрашиванием напряжениями, связаны широкие темные и светлые полосы. Они могут быть уменьшены при отжиге окрашенных кристаллов при температуре порядка 700 ÷ 750°С с медленным последующим охлаждением. Однако следует иметь в виду, что эта процедура приводит к частичному обесцвечиванию приповерхностных слоев образца.

«Мелкая» квазипериодическая структура на рис. 1.8 обусловлена исходными (ростовыми) дефектами решетки, декорированными центрами окраски. Аддитивное окрашивание может также служить методом выявления локального нарушения стехиометрии кристаллов фторида кальция.

На рис. 1.9 показана серия аддитивно окрашенных образцов кристаллов фторида кальция, выращенных из максимально чистого исходно го материала. Окрашивание различных образцов производилось в

Рис 1.8. Тот же образец, что и на рис. 1.7, в скрещенных поляроидах после аддитивного окрашивания.

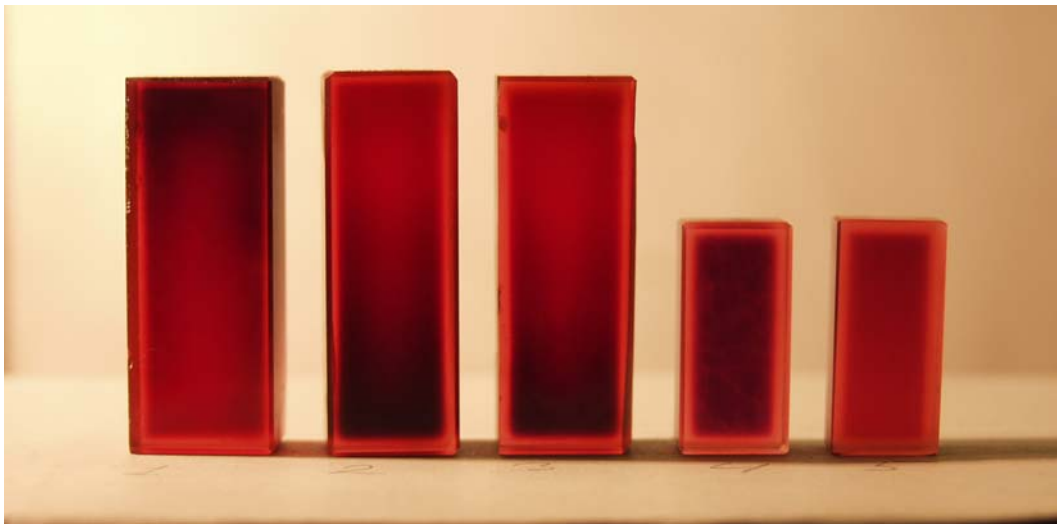


Рис. 1.9. Аддитивно окрашенные образцы кристаллов CaF_2 с размерами 36×12×9 мм и 22×10×7 мм.

номинально одинаковых условиях. Неполная однородность окраски свидетельствует о том, что скорость окрашивания неоднородна по образцу, в темных областях она выше. Поскольку положение этих областей изменяется от образца к образцу, они, очевидно, не связаны с теми или иными особенностями процесса окрашивания, например, с наличием градиентов температуры. Возможной причиной их образования может быть наличие в этих областях дополнительной – по отношению к введенной при окрашивании – концентрации анионных вакансий, т.е. нарушением стехиометрии. Такие вакансии могли бы быть индуцированы

кислородом или щелочными примесями, однако, масс-спектрометрический анализ кристаллов показывает, что эти примеси присутствуют в концентрации, не превышающей $10^{14} \div 10^{15}$ см$^{-3}$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что нарушение стехиометрии обусловлено процессами, протекающими при выращивании кристаллов, например, образованием наноразмерных пустот (пузырей), от которых «отщепляются» анионные вакансии.

§1.5. Обесцвечивание аддитивно окрашенных кристаллов

Реакция аддитивного окрашивания обратима. При отжиге в вакууме окрашенный кристалл фторида кадмия частично обесцвечивается, по-видимому, вследствие диффузии в кристалл присутствующих в атмосфере следов кислорода. Последний, встраиваясь в узлы решетки в форме иона O^{2-}, осуществляет зарядовую компенсацию донорной примеси. Вместе с тем, нагревание в вакууме неокрашенного кристалла вызывает слабую окраску вследствие разложения фторида кадмия и уноса фтора, создающего на поверхности восстановительные условия.

Частичное обесцвечивание предварительно окрашенного кристалла CdF_2 наблюдается также при снижении давления окрашивающего буферного газа при последующем повторении окрашивания.

Обесцвечивание окрашенного кристалла наблюдалось также при электролизе окрашенного кристалла в электрохимической ячейке [4]. При приложении к ячейке напряжения происходило постепенное обесцвечивание кристалла; *при этом наблюдалась четкая граница между окрашенной и обесцвеченной областями* (рис. 1.10). У подвергнутого этой процедуре кристалла не было обнаружено заметной проводимости при комнатной температуре, а (ионная) проводимость при повышенной температуре соответствовала проводимости нелегированного фторида кадмия.

Выше, основываясь на значениях энергии активации для подвижности двух типов анионных дефектов в кристаллах со структурой флюорита, мы предположили, что диффундирующим дефектом при окрашивании этих кристаллов является анионная вакансия. Наличие границы между обесцвеченной и окрашенной областями кристалла при электрохимическом обесцвечивании и отсутствие таковой при аддитивном окрашивании фторида кадмия позволяет однозначно подтвердить это предположение.

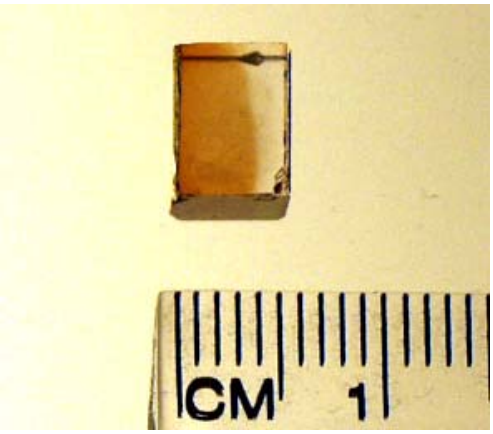


Рис. 1.10. Аддитивно окрашенный образец кристалла CdF_2:In, градиентно обесцвеченный при электролизе.

В литературе обсуждаются два варианта механизма аддитивного окрашивания фторида кадмия. В первом из них [8, 9] предполагается, что подвижными частицами, обеспечивающими протекание этого процесса, являются междоузельные ионы фтора, мигрирующие к поверхности кристалла, где они взаимодействуют с восстановителем (L):

$$L + \mathrm{F_i^-} \rightarrow L\mathrm{F} + e^-. \qquad (1.1)$$

При этом зарядовая компенсация поддерживается встречным – по отношению к потоку ионов фтора – потоком поставляемых восстановителем электронов.

Во втором варианте учитывается, что в структуре фторида кадмия диффузионное движение междоузельных ионов фтора характеризуется слишком низкой подвижностью. Поэтому в качестве мобильных частиц рассматриваются вакансии в анионной подрешётке V_F^+ [10]. Предполагается, что в процессе аддитивного окрашивания восстановитель реагирует с решёточным фтором на поверхности кристалла

$$\mathrm{F} \rightarrow L\mathrm{F} + V_F^+ + e^-, \qquad (1.2)$$

а образующаяся вакансия и электрон мигрируют вглубь кристалла, в объеме которого происходит аннигиляция вакансий с междоузельными ионами фтора:

$$V_F^+ + F_i^- \rightarrow 0. \qquad (1.3)$$

При электролизе кристалла CdF_2 происходит выделение кадмия на катоде и фтора (в связанном виде) на аноде. Образующиеся при электролизе на катоде ионы фтора двигаются под действием электрического поля вглубь кристалла в сторону анода. При этом они осуществляют компенсацию заряда примесей, заменяя электроны, и превращают полупроводник CdF_2 в диэлектрик. Таким образом, электрохимическое обесцвечивание кристалла, обусловленное диффузией междоузельных ионов F^-, происходит, по-видимому, по реакции, обратной реакции (1.1).

Наличие границы между обесцвеченной и окрашенной областями кристалла при этой процедуре и отсутствие таковой при аддитивном окрашивании фторида кадмия показывает, что за эти процессы ответственны различные механизмы. Мы приходим, таким образом, к заключению, что аддитивное окрашивание легированных кристаллов CdF_2 происходит по реакции (1.2) + (1.3), т.е. связано с диффузией анионных вакансий [10].

Частичное обесцвечивание ранее интенсивно окрашенного кристалла фторида кальция имеет место при повторном окрашивании при пониженном давлении буферного газа.

ГЛАВА 2. ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

§ 2.1. Фотохромные центры и механизм фотохромных преобразований в полупроводниковых кристаллах фторида кадмия

Как отмечено во Введении, аддитивно окрашиваются только кристаллы фторида кадмия, легированные донорными примесями, при этом вводимые в объем кристалла электроны локализуются на водородоподобных орбиталях, локализованных на этих примесях или в зоне проводимости. При этом кристалл приобретает проводимость, а в его спектре поглощения образуется широкая ИК-полоса с максимумом при ~ 7 мкм, обусловленная фотоионизацией донорных уровней. Было найдено, что аналогичные эффекты наблюдаются при аддитивном окрашивании кристаллов CdF_2,

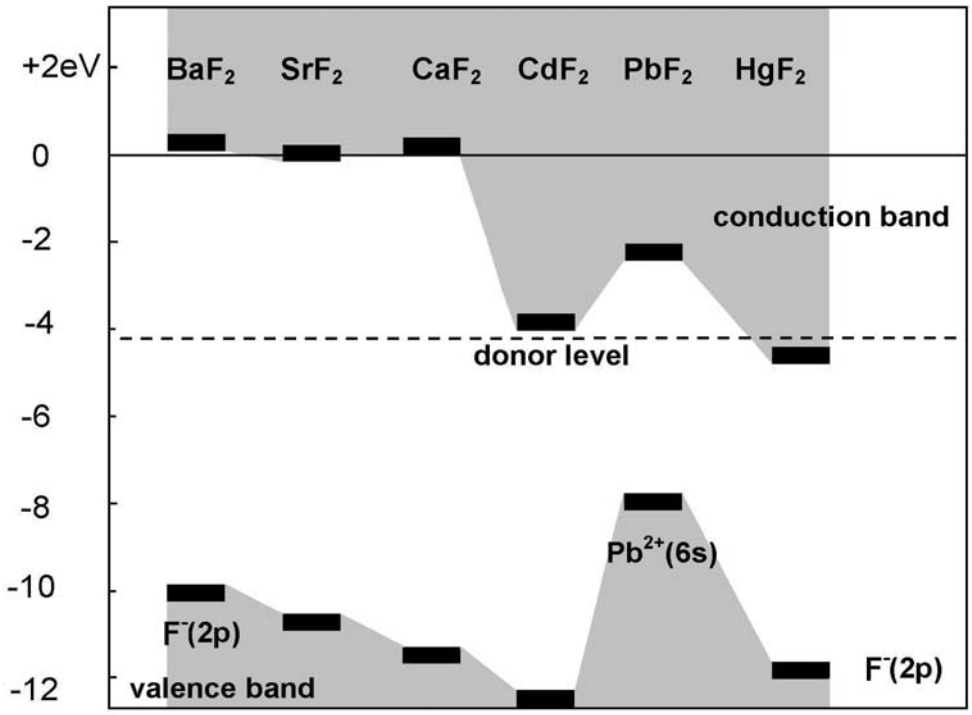


Рис. 2.1. Энергетические зоны кристаллов со структурой флюорита[2] [15]

[2] Заимствованный из работы [15] рис. 2.1 имеет иллюстративное значение. При его составлении ширины зон указывались на основании оптических экспериментов, а значения энергии краев зон брались из теоретических расчетов. Подобный «гибридный» характер составления этой схемы приводит к тому, что для фторида

свойством примесного полупроводника – наличием водородоподобных донорных орбиталей, характеристики которых слабо зависят от химической легированных большинством редкоземельных (РЗ) элементов, а также иттрием и скандием [11–14]. Фторид кадмия – единственный кристалл с преимущественно ионным характером связи, обладающий фундаментальным природы легирующей примеси. Специфика фторида кадмия, отличающая его от других кристаллов со структурой флюорита, в частности от щелочно-земельных фторидов, состоит в его большом сродстве к электрону, в результате чего *s*-орбитали примесей 3-го столбца периодической системы элементов оказываются расположенными в энергетической близости к зоне проводимости (5*s*-зона кадмия) и легко коллективизируются с ней, образуя водородоподобные донорные центры (см. рис. 2.1).

В 1966 г. Веллер обнаружил, что в результате прокалки в парах кадмия кристаллы CdF_2:In переходят в полупроводниковое состояние, и, следовательно, индий, как и другие элементы 3-го столбца, может быть донором во фториде кадмия [12]. Это заключение было подтверждено в последующих работах [16–18], авторы которых наблюдали в спектре аддитивно восстановленных кристаллов две интенсивные полосы поглощения, в ультрафиолетовой-видимой (УФ-ВИД) и ИК-областях спектра (рис. 2.2, *а*). Аналогичную структуру имеют спектры поглощения кристаллов CdF_2, содержащих галлий (рис. 2.2, *б, в*). Первая из этих полос с максимумом при ~ 2,9 эВ первоначально была приписана 5s → 5p переходу в ионе In^{2+} [16,17], однако, позднее она была идентифицирована с процессом фотоионизации этого иона [18]. ИК-полоса поглощения с максимумом при 0,18 эВ близка по форме и положению к ИК-полосе легированных РЗ ионами и восстановленных кристаллов фторида кадмия. Эта полоса была приписана центру, состоящему из иона In^{3+} и связанного на нем электрона, (In^{3+} + e_{hydr}). Было найдено, что при охлаждении кристаллов интенсивность УФ-ВИД полосы увеличивается, а ИК-полосы падает, так что при температуре жидкого азота она перестает наблюдаться в спектре. Проводимость кристалла при этой температуре очень мала. Однако освещение кристалла в УФ-ВИД полосе приводит к разгоранию ИК-полосы, которая при температуре T < 40 К сохраняется после выключения подсветки неограниченно долгое время, так же как и возникающая при подсветке фотопроводимость. Из этих фактов был сделан вывод, что основное («глубокое») состояние иона In^{2+} отделено от водородоподобного донорного («мелкого») состояния локализованного электрона (In^{3+} + e_{hydr}) потенциальным барьером. Благодаря барьеру,

---

бария, например, дно зоны проводимости на шкале абсолютной энергии имеет небольшое положительное значение, чего, очевидно, быть не может.

водородоподобное состояние имеет метастабильный характер и практически не распадается при температуре ниже 40 К, даже при фотовозбуждении [18].

Это предположение о структуре индиевого (и галлиевого) центра было развито и уточнено в работах [15,19–27]. В этих работах превращение бистабильного центра во фториде кадмия из мелкого в глубокий приводилось в качестве примера так называемой «внешней» автолокализации Тоязавы – перехода электрона примесного центра из слабо в сильно локализованное

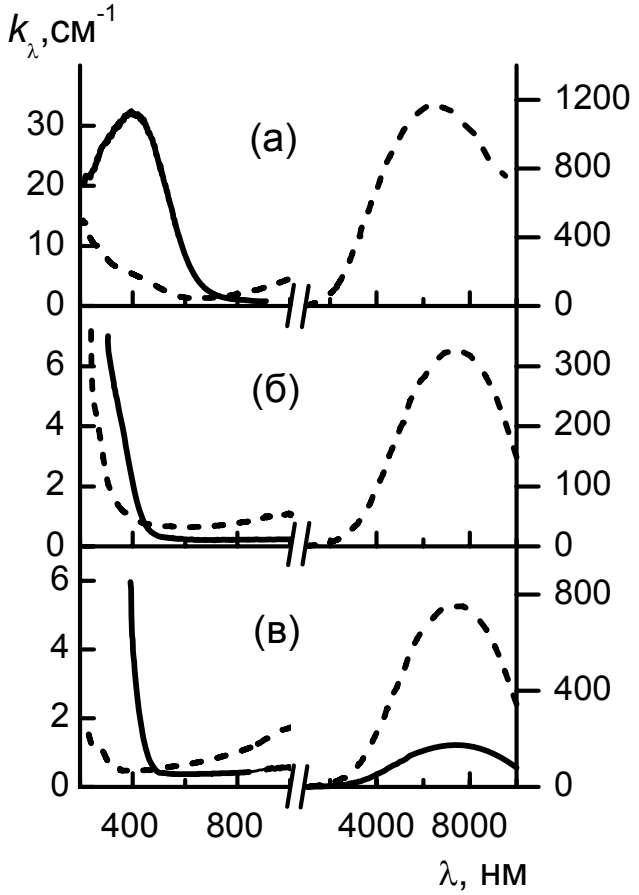


Рис. 2.2. Спектры поглощения кристаллов CdF_2:In (а), CdF_2:Ga (б) и CdF_2:Ga,Y (в), охлажденных в темноте до температуры жидкого азота (сплошная линия), и после облучения в УФ-ВИД полосе поглощения (штриховая линия). Солегирование кристаллов CdF_2:Ga иттрием уменьшает светорассеяние и нефотохромное поглощение.

состояние [28,29]. Этот гипотетический процесс может рассматриваться как примесный аналог «внутренней» автолокализации периодических возбуждений решетки (полярон, автолокализованная дырка и т.п.). Действительно, стабильным состояниям валентной *ns*-оболочки атомов основной подгруппы 3-го столбца периодической системы, к которой принадлежат галлий и индий (см. ниже табл. 1.1), соответствуют числа

заполнения $n = 0$ или $n = 2$, т.е. валентные состояния примеси M^{3+} и M^{1+} соответственно. Многочисленные исследования с применением разнообразных методов изучение состава и структуры соединений галлия и индия (M) в газовой фазе, растворах, расплавах и кристаллическом состоянии показывают, что все соединения этих элементов с кажущейся промежуточной валентностью (M^{2+}), на самом деле, содержат в различном соотношении одно- и трехвалентные состояния этих элементов [30,31]. Двухвалентный индий наблюдался только в виде переходного, короткоживущего, порядка миллисекунд, состояния [32,33], двухвалентный галлий также неизвестен химии.

Гигантская релаксация решетки, сопровождающая изменение состояния этих примесей во фториде кадмия (в энергетическом выражении эта величина составляет 2 ÷ 3 эВ) вряд ли может быть реализована при полносимметричном искажении решетки флюорита. Действительно, для еще более ионных щелочногалоидных кристаллов релаксация такого типа не превышает 1,5 эВ [34].

Несмотря на преимущественно ионный характер химической связи в кристалле CdF_2, для него характерен определенный вклад ковалентной составляющий. В частности, эта составляющая для фторида кадмия существенно превышает таковую для изоструктурного фторида кальция, при том что постоянные решетки обоих кристаллов близки. Заметный вклад ковалентной составляющей в кристалле фторида кадмия обусловлен наличием у иона Cd^{2+} 18-электронной оболочки ($n = 4$) с соответствующим ростом – относительно кальция – поляризуемости этого иона и другими изменениями. Одним из свойств, в которых отражается более ковалентный характер связи фторида кадмия, является его температура плавления, $T_{пл}$ = 1075 ± 5°C, существенно более низкая, нежели у фторида кальция, $T_{пл}$ = 1418 ± 5°C.

Как было показано в [35], на самом деле, глубокое состояние бистабильного центра во фториде кадмия соответствует валентному состоянию примеси M^{1+}; в этом состоянии на внутренних оболочках центра локализовано *два* валентных электрона (см. табл. 2.1). В мелком состоянии электрон локализован на водородоподобной орбите, центрированной на примеси в валентном состоянии M^{3+} (M^{3+} + e_{hydr}). Основанием для этого заключения послужили: (1) равный двум квантовый выход, θ, фотоиндуцированного преобразования глубокого центра в мелкий при освещении кристалла в УФ-ВИД полосе поглощения (рис. 2.3), (2) бимолекулярный характер распада фотоиндуцированного мелкого состояния, который происходит по закону гиперболического котангенса (рис. 2.4). Процесс (1) может быть описан реакцией (2.1):

$$M^{1+} + M^{3+} \xrightarrow{h\nu} 2\left(M^{3+} + e_{hydr}\right) \qquad (2.1)$$

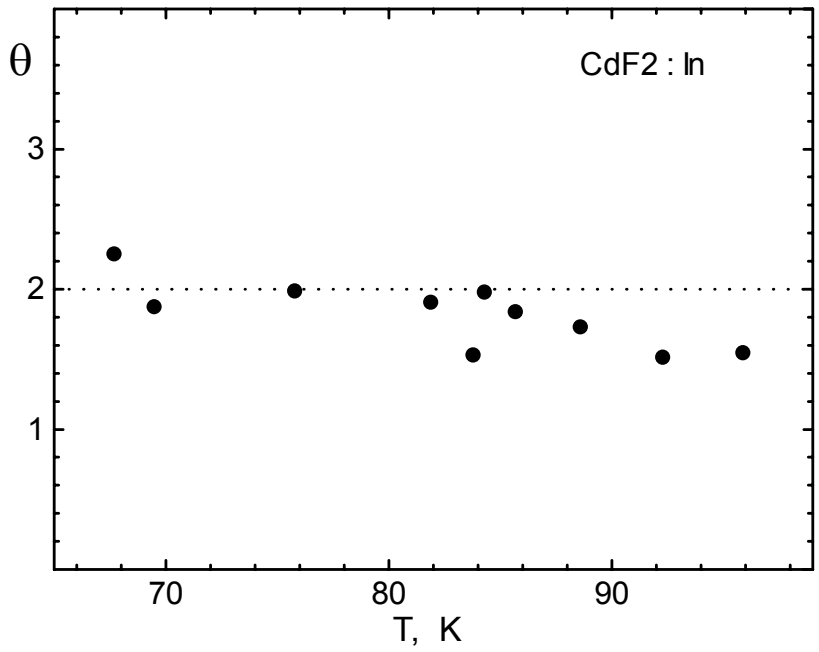


Рис. 2.3. Температурная зависимость квантового выхода процесса преобразования глубокого состояния центра в мелкие под воздействием оптического возбуждения[3].

Наличие в глубоком центре[4] двух валентных электронов естественным образом объясняет наличие потенциального барьера между ним и одноэлектронным мелким центром: присоединение второго электрона приводит – вследствие электрон-фононного взаимодействия – к понижению энергии центра и к смещению равновесного значения конфигурационной координаты центра. Величина барьера различается для двух бистабильных примесей, для галлия он много больше, нежели для индия (рис. 2.5).

В [38] на основе *ab initio* расчета был определен микроскопический характер деформации, сопровождающей образование глубокого центра. Было показано, что характерной особенностью этой деформации является смещение примеси, занимающей катионную позицию вдоль оси четвертого порядка по направлению соседнего междоузлия (см. рис. В.1).

[3] Незначительное уменьшение квантового выхода с ростом температуры обусловлено обратным процессом превращения мелких центров в глубокие.

[4] Здесь и далее мы не делаем различия между терминами «глубокий/мелкий центр» и «глубокое/мелкое состояние». Это различие имеет условный характер.

Это смещение равно для обеих примесей примерно ¾ длины фторного куба.

Двухэлектронная природа глубокого состояния была подтверждена экспериментами по изучению магнитной восприимчивости кристаллов CdF_2:In [39,40]. В этих экспериментах было продемонстрировано отсутствие магнитного момента в кристалле, охлажденном в темноте до температуры жидкого гелия, и появление парамагнитного момента, соответствующего значению спина $S = ½$, при подсветке в УФ-ВИД полосе поглощения. Эти опыты непосредственно демонстрируют, что глубокое состояние бистабильного центра заселяют пары электронов с противоположно ориентированными спинами ($S = 0$). Подсветка разрушает глубокие центры. В результате образуются мелкие. На водородоподобной орбите каждого мелкого центра находится один электрон с неспаренным спином $S = ½$.

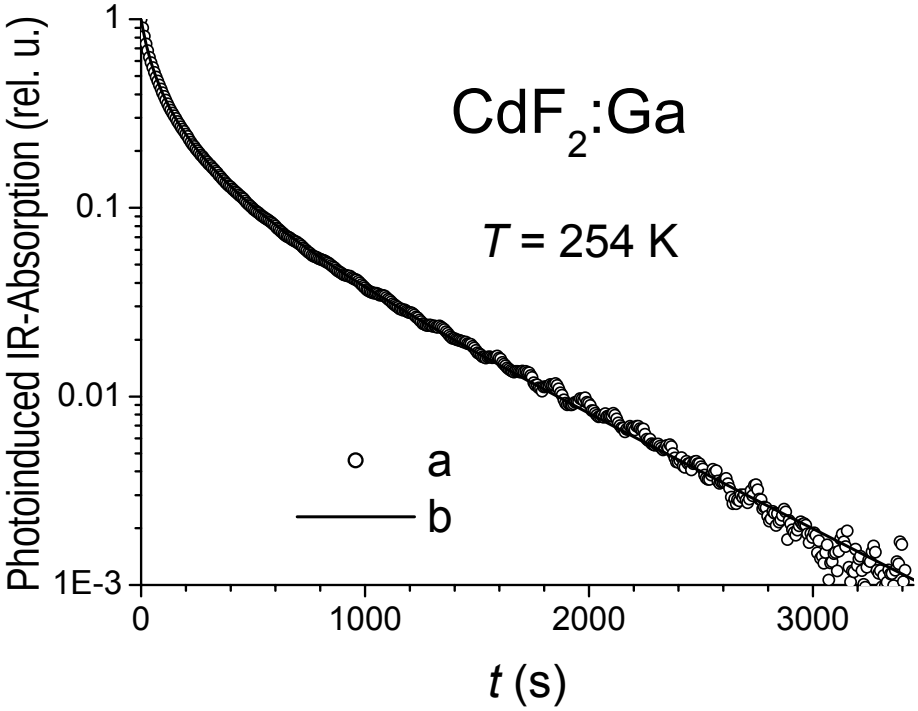


Рис. 2.4. Восстановление равновесной концентрации мелких центров после окончания (в момент $t = 0$) действия мощного света в области фотоионизационной УФ-ВИД полосы поглощения глубокого центра в кристалле CdF_2:Ga при температуре $T = 254$ K. (a) – экспериментальная, (b) – расчетная зависимость [36].

Наличие в составе глубокого центра катионной вакансии, возникающей в результате смещения примеси в соседний фторный куб, было непосредственно подтверждено экспериментами по аннигиляции позитронов в кристаллах CdF_2:Ga, CdF_2:In [41]. О том же свидетельствует

и наблюдавшееся с помощью сканирующего туннельного микроскопа сжатие охлажденного до температуры жидкого гелия кристалла CdF_2:In под действием УФ-ВИД подсветки, приводящей к разрушению глубоких центров [42].

Изложенное выше показывает идентичность бистабильных центров в кристаллах CdF_2 так называемым *DX*-центрам в полупроводниковых соединениях III-V и II-VI [43-48].

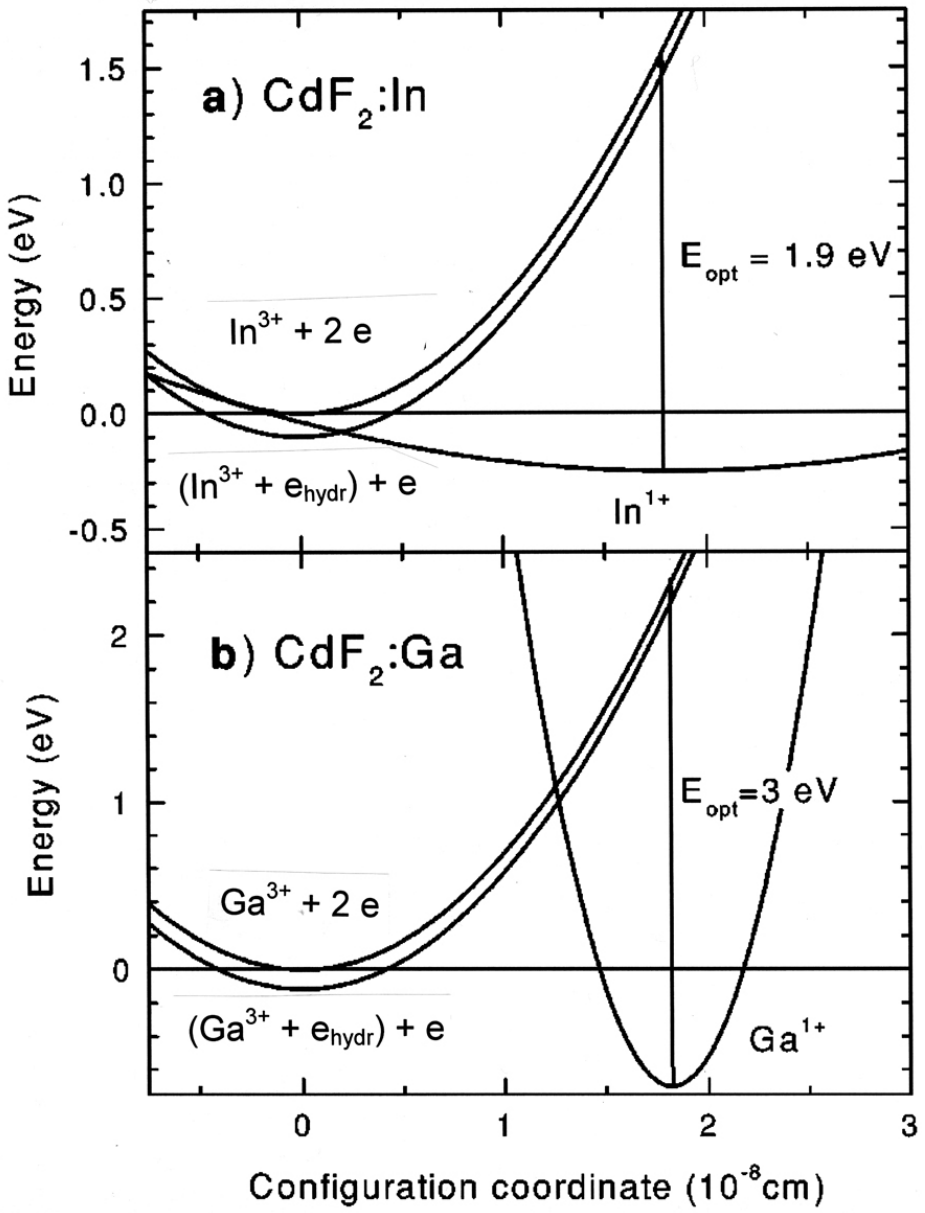


Рис. 2.5. Диаграмма конфигурационных кривых бистабильных DX-центров в зависимости от величины смещения примесного иона вдоль оси 4-го порядка из нормальной позиции в решетке CdF_2 [37].

Специфика бистабильных примесей галлия и индия по отношению к другим элементам 3-го столбца периодической системы может быть

понята может быть понята на основе анализа заполнения электронных оболочек в атомах двух подгрупп этого столбца – бора (основная подгруппа) и скандия (вспомогательная подгруппа, см. табл. 2.1). Для переходных элементов (Sc, Y, La) после заполнения (n-1)s- и (n-1)p-оболочек иона TM^{3+} (TM – переходной металл, относящийся к вспомогательной группе 3-го столбца) первый электрон располагается на (n-1)d-, а второй и третий - на ns-оболочке, при этом для одного электрона первое из этих состояний энергетически более выгодно, нежели второе. Таким образом, валентное состояние иона переходного металла TM^{2+} характеризуется электронной конфигурацией [G](n-1)d, где [G] – конфигурация атома предшествующего инертного элемента, у которого заполнены (n-1)s- и (n-1)p-оболочки.

Наличие одного электрона на сравнительно слабо взаимодействующей с кристаллическим окружением d-оболочке примесного иона в кристаллах со структурой флюорита, в принципе, возможно. Как показывают спектры ЭПР, в изоструктурных фториду кадмия фторидах кальция, стронция и бария и в хлориде стронция переходные примеси 3-го столбца могут находиться в двухвалентном состоянии [49]. Для этих кристаллов альтернативная локализация электрона на водородоподобной орбитали энергетически невыгодна из-за их малого сродства к электрону и поэтому не реализуется. Напротив, во фториде кадмия такое – донорное – состояние (TM^{3+} + e_{hydr}) является основным, а состояние TM^{2+}, реализующееся в кристаллах CaF_2, SrF_2, BaF_2 и $SrCl_2$ – возбужденным. Возможно, оно находится в резонансе с зоной проводимости, во всяком случае, до сих пор оно не наблюдалось. Таким образом, как для щелочноземельных фторидов, так и для фторида кадмия возможен захват ионом TM^{3+} только *одного* электрона. Как следует из изложенного выше, наличие двух «дополнительных» электронов на атомных оболочках трехвалентного иона соответствовало бы электронной конфигурации (n-1)d^1ns^1, химически нестабильной из-за наличия неспаренного ns–электрона. Такая конфигурация, очевидно, не реализуется.

Соответственно, примеси переходных металлов образуют во фториде кадмия только мелкое донорное состояние.

Для трехвалентных РЗ примесей во фториде кадмия последний – после заполнения 4s-, 4p-, 4d-, 5s- и 5p-оболочек и частичного заполнения 4f-оболочки - электрон, так же как и для переходных элементов, локализуется не на атомной, а на энергетически более выгодной водородоподобной орбитали. Исключение составляют некоторые элементы, расположенные в

Таблица 2.1. Электронные конфигурации элементов 3-го столбца периодической системы элементов

период	основная подгруппа	вспомогательная подгруппа
II	B [He] $\mathbf{2s^2 2p^1}$	
III	Al [Ne] $\mathbf{3s^2 3p^1}$	
IV		Sc [Ar] $\mathbf{3d^1 4s^2}$
	Ga [Ar] $3d^{10}\mathbf{4s^2 4p^1}$	
V		Y [Kr] $\mathbf{4d^1 5s^2}$
	In [Kr] $4d^{10}\mathbf{5s^2 5p^1}$	
VI		La [Xe] $\mathbf{5d^1 6s^2}$
		Lu [Xe] $4f^{14}\mathbf{5d^1 6s^2}$
	Tl [Xe] $4f^{14}5d^{10}\mathbf{6s^2 6p^1}$	

Примечание: жирным шрифтом выделены электронные оболочки, принимающие участие в образовании валентных состояний данного элемента.

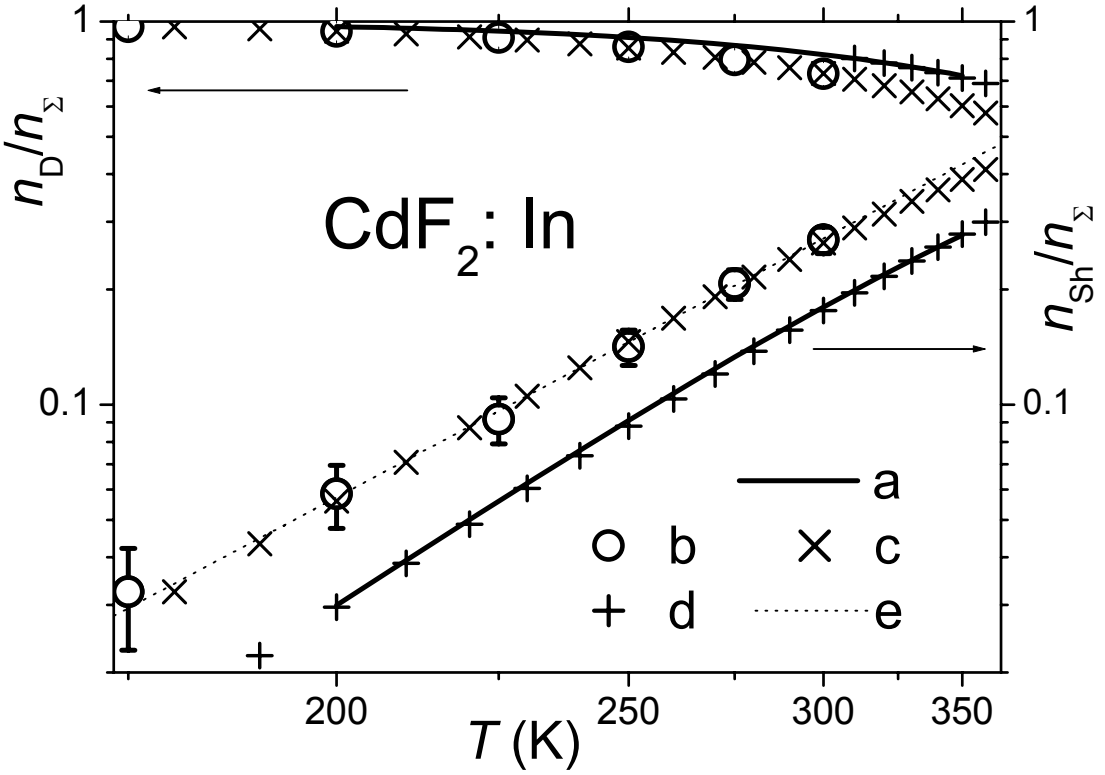


Рис. 2.6. Температурная зависимость относительной концентрации носителей на глубоких n_D/n_Σ, и на мелких донорных уровнях n_{Sh}/n_Σ, в полупроводнике CdF_2:In. n_D, n_{Sh} и n_Σ – соответственно концентрация электронов на глубоких, мелких уровнях и суммарная концентрация электронов. введенных при аддитивном окрашивании кристаллов (a, b) – экспериментальные зависимости, измеренные в работе (a) [50] и (b) [51, 52]; (c) - расчетная зависимость [53].

начале или в середине РЗ ряда и особо склонные к изменению своего валентного состояния, например, церий или европий. Захват двух электронов на атомные оболочки для большинства трехвалентных РЗ ионов невозможен, поскольку это привело бы к возникновению химически нестабильной $6s^1$-конфигурации. Аналогично переходным элементам, РЗ примеси не образуют во фториде кадмия глубокого двухэлектронного состояния.

В противоположность элементам, рассмотренным выше, галлий и индий, принадлежащие к подгруппе бора, имеют во фториде кадмия две устойчивые электронные конфигурации, ns^0 и ns^2. Из этих конфигураций первая, обеспечивая эффективный заряд +1, создает условия для образования водородоподобной орбитали, а вторая ответственна за формирование глубокого состояния. Из числа других примесей этой подгруппы такими же свойствами, несомненно, обладает таллий

(экспериментальные исследования с этой примесью не производились из-за чрезвычайной токсичности этого элемента).

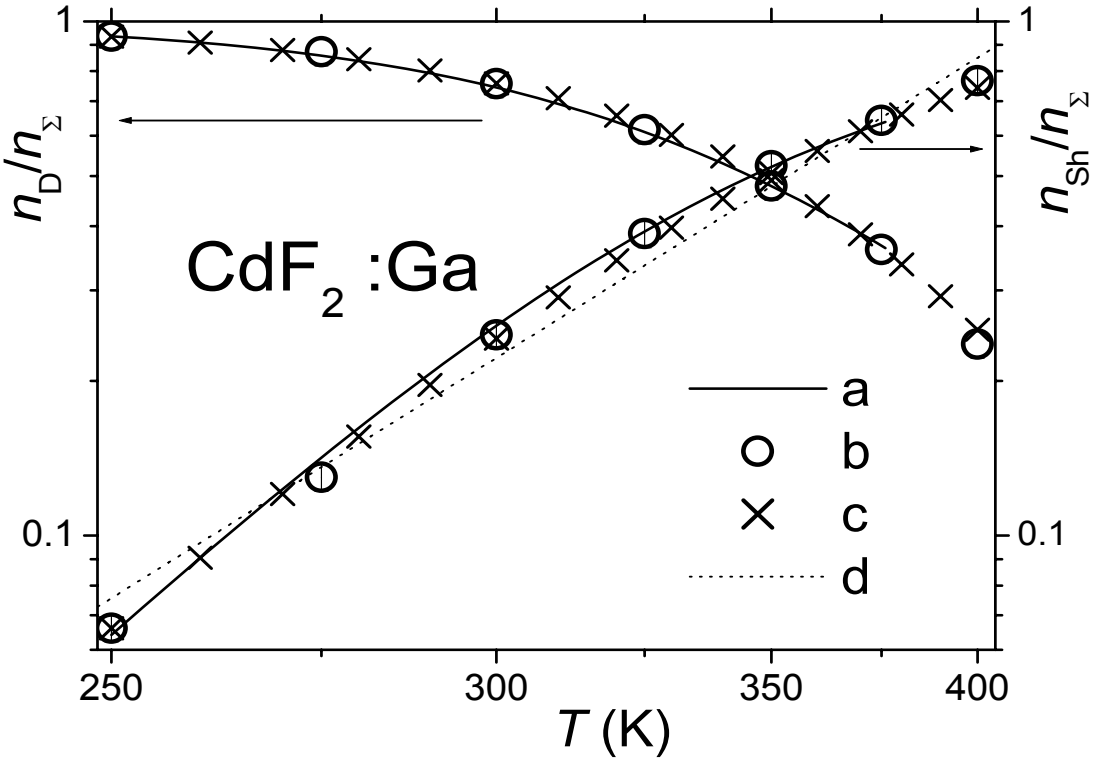


Рис. 2.7. Температурная зависимость относительной концентрации носителей на глубоких n_D/n_Σ, и на мелких донорных уровнях n_{Sh}/n_Σ, в полупроводнике CdF_2:Ga. n_D, n_{Sh} и n_Σ – соответственно концентрация электронов на глубоких, мелких уровнях и суммарная концентрация электронов. введенных при аддитивном окрашивании кристаллов (a, b) – экспериментальные зависимости, измеренные в работе (a) [50] и (b) [51,52]; (c) - расчетная зависимость [53].

Что касается начальных элементов подгруппы, бора и алюминия, то, как следует из расчета Парка и Чади [38], для них образование электронной конфигурации ns^2 невозможно, поскольку для формирования глубокого центра во фториде кадмия принципиальное значение имеет *d-d* взаимодействие примеси и катионов. Эти же два элемента не имеют *d*-оболочки. Как показывает эксперимент, они не образуют в кристаллах CdF_2 и мелкого донорного состояния.

Глубокие и мелкие центры бистабильной примеси находятся в состоянии термического равновесия друг с другом и с зоной проводимости. Как показывает статистический анализ [53], для обоих кристаллов, CdF_2:Ga и CdF_2:In, концентрация электронов в зоне проводимости весьма мала, и практически речь должна идти о распределении электронов, введенных в кристалл при его аддитивном окрашивании, между глубокими и мелкими центрами.

Термопреобразование состояний бистабильного центра – это «взаимный» процесс, который, с учетом реакции (2.1) может быть записан в виде:

$$M^{1+} + M^{3+} \xleftrightarrow{kT} 2\left(M^{3+} + e_{hydr}\right) \qquad (2.2)$$

Упомянутый статистический анализ позволил установить температурную зависимость распределения электронов по уровням бистабильных центров. Эта зависимость для кристаллов CdF_2:In и CdF_2:Ga показана на рис. 2.6 и 2.7.

§ 2.2. Механизмы записи и считывания голограмм, характеристики голографических сред на основе кристаллов фторида кадмия

Изложенное в предыдущем разделе показывает, что фотохромия кристаллов CdF_2:In и CdF_2:G обусловлена фотопревращением глубоких центров в мелкие. При этом превращении электроны, сильно связанные на квазиатомных орбиталях глубокого центра, переходят в слабо связанное состояние. Таковым может быть как мелкое состояние центра, так и состояние свободного электрона/полярона, поскольку в обоих случаях характеристическая частота электрона (E_{Sh}/h в первом случае, E_{Sh} - энергия связи мелкого центра, или плазменная частота, ν_{pl}, во втором) много меньше частоты света в области щели между полосами поглощения глубокого и мелкого центров. В свою очередь, эта частота много меньше характеристической частоты глубокого центра (E_D/h, E_D – энергия связи глубокого центра). Таким образом, указанный переход при достаточно высокой концентрации бистабильных центров влечет за собой заметное изменение поляризуемости кристалла. Это изменение создает условия для записи фазовых голограмм в области спектральной щели между полосами поглощения глубоких и мелких центров. Поскольку мелкое состояние является метастабильным, голограммы распадаются; характерное время распада определяется высотой барьера, разделяющего два состояния центра. Таким образом, эти голограммы имеют динамический характер.

Впервые основанная на этом механизме запись динамической фазовой решетки была осуществлена на полупроводниковом слое $Al_xGa_{1-x}As$:Si с DX-центрами [54]. Решетка была записана двумя интерферирующими пучками гелий-неонового лазера в слое, охлажденном до 20 К. Независимо, нами была осуществлена запись голографической решетки в кристаллах CdF_2:In и CdF_2:Ga с бистабильными центрами [55–57]. В последующем такого рода запись была реализована также на полупроводниковых системах $Al_xGa_{1-x}As$:Te, $Cd_{1-x}Zn_xTe$:Cl, AlSb:Se [58–

63]. Среди перечисленных полупроводниковых материалов, содержащих DX-центры, практическое значение, как голографические среды, имеют только кристаллы фторида кадмия, легированные галлием и индием. Это обстоятельство обусловлено, в первую очередь, гигантской шириной запрещенной зоны ионного полупроводника – фторида кадмия (~7,8 эВ) по сравнению с классическими полупроводниковыми материалами и сравнительно большими значениями энергий связи для мелких (~0,1 эВ) и глубоких центров (Ga – 0,38 эВ, In – 0,17 эВ). Упомянутая выше спектральная щель для двух бистабильных примесей в этом кристалле охватывает большую часть видимой области спектра. В классических полупроводниках эта щель смещена в ИК-область. Существенное значение имеет также возможность получения кристаллов фторида кадмия большого размера и хорошего оптического качества.

Процесс записи и распада голографической решетки в кристаллах CdF_2 с бистабильными центрами определяется соответственно реакциями (2.1) и (2.2). Фазовая голографическая решетка записывается в области спектральной щели между фотоионизационными полосами поглощения глубоких и мелких центров. Прямое измерение спектральной зависимости фотоиндуцированного показателя преломления δn в кристалле CdF_2:Ga было определено в [64]. Дисперсия δn для кристалла CdF_2:Ga при T = 100 К (как при этой температуре записанная в кристалле голограмма сохраняется практически неограниченное время) показана на рис. 2.8. Эта дисперсия может быть аппроксимирована двухосцилляторной моделью, учитывающей вклады в диэлектрическую проницаемость кристалла двух осцилляторов, расположенных по обе стороны спектральной щели, в которой производится запись голограммы, высоко- и низкочастотного [55]:

$$\delta n(\omega) = \frac{2\pi e^2}{mn}\left(\frac{\delta N_1 f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{\delta N_2 f_2}{\omega_2^2 - \omega^2}\right), \qquad (2.3)$$

где e и m – соответственно заряд и масса электрона, δN_i и f_i – фотоиндуцированное изменение концентрации i-х осцилляторов и их сила (индекс i нумерует высоко- (1) и низкочастотные (2) осцилляторы). Предположим, что для диапазона частот ω, для которого определяется δn, выполняется неравенство $\omega_1 >> \omega >> \omega_2$ (см. предыдущий раздел). Тогда, пренебрегая ω и ω_2 в знаменателях первого и второго членов (2.3) соответственно и производя замену $\omega \to 2\pi c/\lambda$, где c – скорость света, можно представить (2.3) в виде:

$$\delta n(\lambda) = a - b\lambda^2, \qquad (2.4)$$

где $a = 2\pi e^2 \delta N_1 f_1 / mn\omega_1^2$ и $b = e^2 \delta N_2 f_2 c / 2\pi mn$ – параметры подгонки модели. Отрицательный знак δn указывает на то, что параметр a отрицателен, а параметр b положителен, что свидетельствует об уменьшении числа «высокочастотных» центров и увеличении числа «низкочастотных» центров в процессе фотовозбуждения кристалла. Соотношение (2.4) хорошо описывает дисперсию δn. Это означает, что спектральная зависимость δn практически определяется низкочастотными осцилляторами, а высокочастотные осцилляторы ответственны за постоянный по спектру сдвиг показателя преломления относительно регулярного кристалла CdF_2.

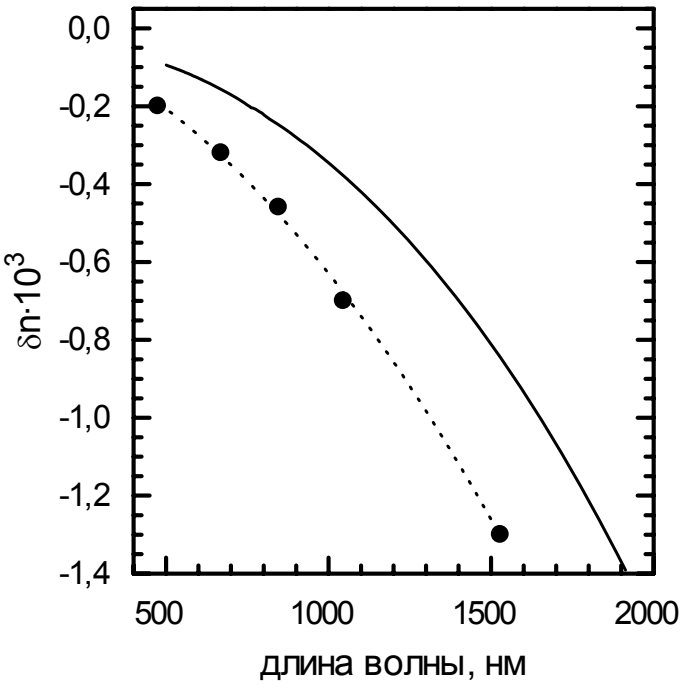


Рис. 2.8. Спектральная зависимость фотоиндуцированного изменения показателя преломления кристалла CdF_2:Ga (N_{Ga} = 7×10^{17} cm^{-3}) при T=100 K (черные кружки) и ее аппроксимация по двухосцилляторной модели (пунктир). Сплошная линия – расчет по формуле Крамерса-Кронига по данным о фотоиндуцированном изменении спектра поглощения кристалла.

Для идентификации осцилляторов можно воспользоваться соотношением Крамерса-Кронига в виде

$$\delta n(\nu_1) = \frac{c_0}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{\delta\alpha(\nu)d\nu}{\nu^2 - \nu_1^2}, \qquad (2.5)$$

где ν, ν_1 – волновые числа, а c_0 – скорость света. Соотношение (2.5) позволяет, исходя из фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения кристалла $\delta\alpha$, определить изменение его показателя преломления. Сравнение экспериментально определенных значений δn с расчетом по формуле (2.5), проведенным с учетом фотоиндуцированного изменения спектра поглощения, показывает, что фотовозбуждение ИК-полосы поглощения ответственно не более чем за 50 % изменения показателя преломления, т.е. эта полоса поглощения вносит примерно пятидесятипроцентный вклад в низкочастотный эффективный осциллятор. Другие 50 % могут быть связаны с поглощением ионизованных донорных пар – двоек активаторных ионов, на водородоподобных орбиталях которых располагается один электрон. Это типичная двухуровневая система, для которой дисперсия частот перехода между двумя состояниями пары обусловлена разбросом расстояний между ионами пары и наличием заряженных центров (например, междоузельных ионов фтора) [65].

Альтернативный подход к вычислению фотоиндуцированного изменения показателя преломления исходит из того, что частоты пробных фотонов в области щели много выше, чем оптические частоты электронов, слабо связанных на водородоподобных донорных орбиталях (см. выше). Эти электроны можно считать практически свободными и воспользоваться для оценки δn выражением, справедливым для плазмы свободных электронов:

$$\delta n = -\frac{2\pi N_{ac} e^2}{n m^* \omega^2}. \qquad (2.6)$$

При N_{ac} = 7·10^{17} см$^{-3}$, n = 1,575 и массе полярона m^* = 0,9 получаем на длине волны 476 мкм $\delta n \cong 2\cdot10^{-4}$ в разумном согласии с экспериментальным значением δn на этой длине волны (рис. 2.8).

Дифракционная эффективность простой синусоидальной фазовой решетки, записанной в кристалле, η, определяется формулой Когельника

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda_0 \cos\theta}\right), \qquad (2.7)$$

где пространственно модулированный показатель преломления $n(x)$ связан с амплитудой фазовой решетки n_1 соотношением $n(x) = n_0 + n_1 \sin(x)$; $|n_1| = \delta n/2$. В формуле (2.7) d – толщина решетки (кристалла), λ_0 –длина волны записи/считывания в вакууме, θ – угол между считывающим пучком и нормалью к плоскости решетки. Для не слишком больших значений дифракционной эффективности (практически, для $\eta \leq 0{,}7$) η квадратично зависит от δn. Таким образом, корень квадратный из дифракционной эффективности записанной в кристалле голограммы, равно как и поглощение в ИК-полосе, пропорциональны концентрации мелких центров N_{sh}^0.

Метастабильный характер возбужденного состояния обуславливает динамический характер голограмм, записываемых в кристаллах фторида кадмия с DX-центрами [55–57,64,66–75]; он же ответственен за температурную зависимость их дифракционной эффективности. Как показано в предыдущем разделе, модуляция показателя преломления под действием интерферирующих пучков отражает модуляцию концентрации мелких центров, поэтому распад записанной в кристалле голограммы характеризует распад фотоиндуцированных мелких центров.

Температурная зависимость дифракционной эффективности кристаллов CdF_2:In, обнаруживает спад как при понижении, так и при повышении температуры относительно T, при которой эта величина достигает максимума (рис. 2.9).

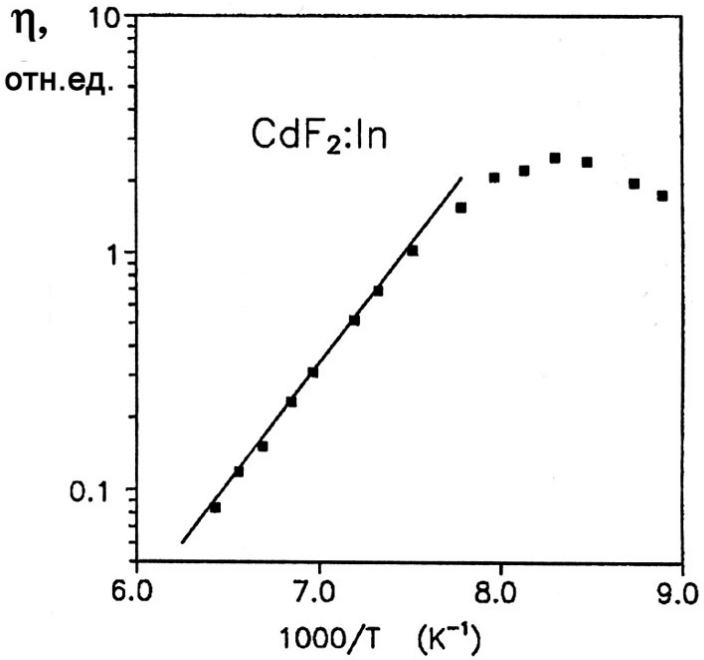


Рис. 2.9. Температурная зависимость дифракционной эффективности голограммы, записанной в кристалле CdF_2:In излучением аргонового лазера (λ = 514 нм). Период голографической решетки 1,34 мкм.

Низкотемпературный спад объясняется рассеянием записывающего голограмму излучения в криостате, в котором находится образец. Это рассеяние приводит к засветке кристалла в узлах интерференционной картины. По мере понижения температуры насыщение дифракционной эффективности в пучностях этой решетки достигается – при данной плотности излучения – за более короткое время, и относительная роль этой засветки увеличивается. Таким образом, низкотемпературная ветвь спада дифракционной эффективности связана со «случайными», аппаратурными факторами, в отличие от ее спада с увеличением температуры, обусловленного принципиальными обстоятельствами (механизмом преобразования состояний бистабильного центра, см. ниже).

С увеличением температуры сокращается время распада голограммы и уменьшается ее дифракционная эффективность. Первый из этих эффектов связан с надбаръерным механизмом распада метастабильного мелкого состояния. Уменьшение дифракционной эффективности с ростом температуры обусловлено двумя факторами. Во-первых, с повышением температуры возрастает равновесная заселенность мелкого состояния (см. рис. 2.6 и 2.7) и, следовательно, уменьшается ее фотоиндуцированное приращение, определяющее дифракционную эффективность. Во-вторых, ускоряется распад неравновесной заселенности, что – при данной плотности возбуждения – уменьшает ее величину.

На рис. 2.10 и 2.11 показаны температурные зависимости обоих параметров голограмм для кристаллов CdF:In и CdF:Ga,Y [74, 75]. Из рисунков видно, что две среды в совокупности охватывают чрезвычайно широкий диапазон частот. Используя температуру в качестве управляющего параметра, можно с их помощью отслеживать оптические процессы в диапа зоне частот от сколь угодно малых до 10 МГц. При этом дифракционная эффективность на частоте 10 МГц составляет примерно 10%, что, по-видимому, является рекордно высоким значением для таких частот. Несомненно, важным обстоятельством является кубическая симметрия кристаллов, позволяющая в полной мере использовать свойства поляризации излучения при записи/считывании голограмм, что особо существенно при работе на высоких частотах.

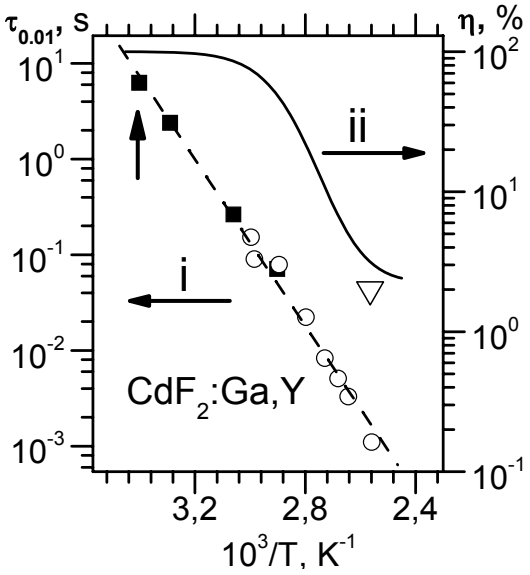


Рис. 2.10. Температурная зависимость времени затухания фотоиндуцированного ИК-поглощения (λ = 1,3 мкм, темные квадраты) и корня квадратного из относительной дифракциионной эффективности[5] (светлые кружки), обеспечивающих уменьшение дифракционной эффективности до 1 % от ее начального значения (i); и начальной относительной дифракционной эффективности голограммы (ii, расчет). Светлый треугольник показывает экспериментальное значение этой величины при T = 390 К. Экспозиция 0,3 Дж/см^2.

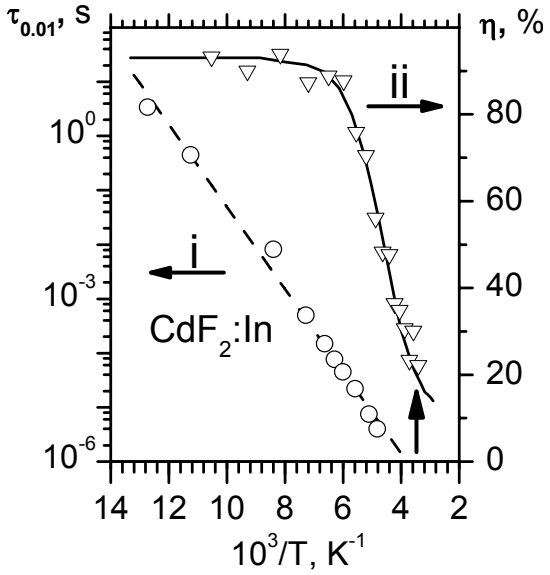


Рис. 2.11. Температурные зависимости времени спада корня квадратного из относительной дифракционной эффективности[5] голограммы, записанной в кристалле CdF_2:In, до 1 % от ее начальной величины (i) и относительной дифракционной эффективности (ii). Вертикальные стрелки на этом и предыдущем рисунке соответствуют комнатной температуре (293 К). Экспозиция 0,5 Дж/см^2.

[5] Для обоих кристаллов относительная дифракционная эффективность примерно вдвое меньше абсолютной дифракционной эффективности.

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ

§ 3.1. Общие принципы голографической коррекции волновых фронтов и изображений

Важной задачей, для решения которой может быть использован кристалл фторида кадмия с бистабильными примесными центрами, является коррекция качества изображения, искаженного аберрациями оптической системы или неоднородностью среды, через которую осуществляется наблюдение. Для решения этой задачи применяются методы динамической голографии и так называемого четырехволнового смешения с обращением волнового фронта (ОВФ) в нелинейных кристаллах. Как известно, при некоторых видах нелинейно-оптического взаимодействия излучения с веществом, в частности, при рассеянии света на динамической голограмме или при вынужденном рассеянии света, можно сформировать световую волну с волновым фронтом, обращенным по отношению к волновому фронту падающей волны, т.е. имеющим точно такую же форму, но распространяющимся в противоположном направлении. Компенсация искажений изображений, с помощью ОВФ основана на свойстве взаимности распространения световых лучей: при повторном проходе световой волны через ту же искажающую оптическую среду происходит компенсация ранее накопленных фазовых искажений.

Для использования на практике динамических голограмм или четырехволновых зеркал, обращающих волновой фронт, требуются среды с малым временем отклика [76–79]. Такие динамические голограммы позволяют корректировать быстро изменяющиеся искажения изображений, а также корректировать возмущения волнового фронта импульсных или частотно-импульсных лазеров.

Применение в упомянутых задачах корреляции и коррекции объемных голографических сред позволяет: (1) расширить спектр возможных конфигураций оптических схем устройств, например, использовать пропускающие или отражательные объемные голограммы; (2) улучшить физические параметры этих устройств, например, за счет более высокой дифракционной эффективности и угловой селективности объемных голограмм по сравнению с тонкими голограммами. Кристаллы фторида кадмия с бистабильными центрами, представляющие объемные среды с достаточно высокой нелинейностью третьего порядка и являющиеся динамическими по самому принципу их действия, являются перспективными материалами для реализации методов голографической коррекции.

Процесс ОВФ компенсации демонстрирует рис. 3.1, *a*, на котором показан процесс записи голограммы искаженного аберратором *2* изображения точечного источника света *1* в голографической среде *3*; восстановление записанного в среде искажения *2* происходит при освещении

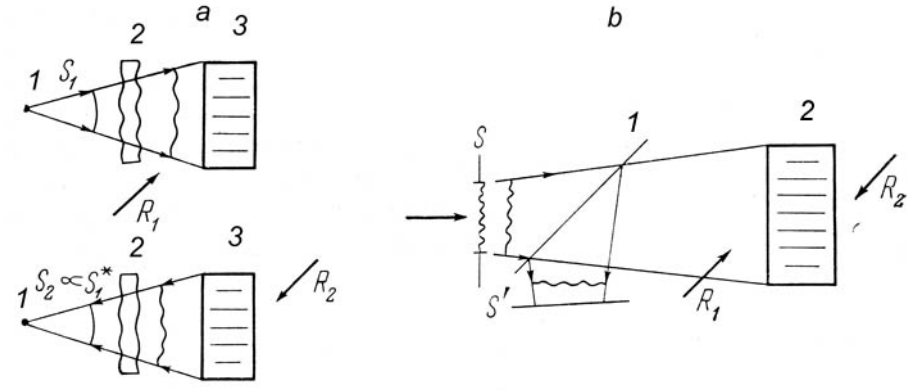


Рис. 3.1. Восстановление исходной формы волнового фронта после повторного прохождения обращенной волны через фазовый аберратор (*a*) и пространственный перенос исходного изображения *S* в плоскость *S'* (*b*).

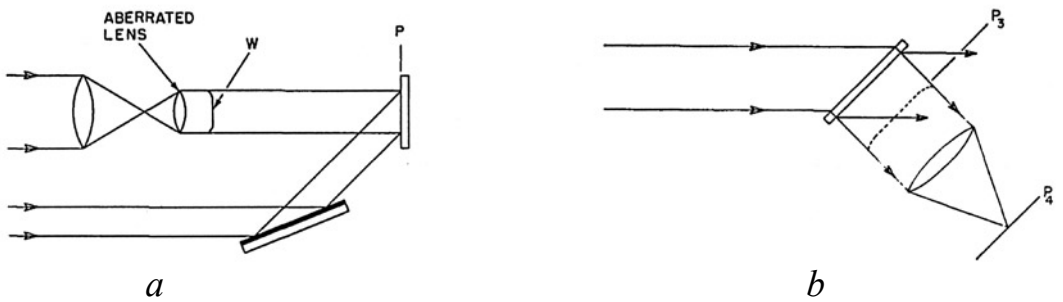


Рис. 3.2. Простейшая схема записи корректирующей голограммы (*a*) и ее использование при коррекции искажений неидеального оптического элемента (*b*).

голограммы опорной волной R_2, направленной навстречу R_1. Возникающая в результате волна S_2 является фазово-сопряженной или обращенной (ОВФ-волна) относительно исходной сигнальной волны S_1 ($S_2 \propto S_1^*$). Таким образом, происходит восстановление неискаженного изображения источника *1* при прохождении ОВФ-волны через аберратор. Кроме компенсации искажений явление ОВФ может использоваться для пространственного переноса изображения объекта в другую плоскость (рис. 3.1, *b*): записанная в среде *2* голограмма волны *S* освещается опорной

волной R_2, и ОВФ-волна с помощью светоделителя *1* переносится в плоскость *S'*.

Простейший (статический) случай коррекции волнового фронта, искаженного несовершенным оптическим элементом, представлен на рисунке 3.2 [80]. В данном случае несовершенным элементом схемы является линза с аберрациями (на рисунке – aberrated lens). Голограмма искаженного линзой волнового фронта W записывается в голографической среде в плоскости P (см. рис. 3.2, *a*). Затем голограмма используется как корректирующий элемент – для этого она помещается в то же место по отношению к искажающей линзе, как это было при записи голограммы (рис. 3.2, *b*). Свет от объекта дифрагирует на голограмме и вновь проходит через линзу с аберрациями. При этом происходит компенсация набранных искажений волнового фронта, и неискаженное изображение объекта проецируется в плоскость P_4.

Усовершенствованный вариант данной схемы был использован авторами работы [81] для корректировки аберраций, обусловленных неточностью изготовления или произвольной деформацией в процессе эксплуатации главного зеркала зеркально-линзового телескопа. С этой целью регистрировалась голограмма искажений главного зеркала, которая затем устанавливалась в оптическую схему телескопа. В результате, качество изображение объекта за голограммой было существенно выше, чем в телескопе без коррекции. Подобную схему и ее варианты в дальнейшем использовали и другие авторы (см., например, [82]).

Приведенные выше примеры являются статическими вариантами коррекции искажений. На практике часто приходится сталкиваться с искажениями, связанными с быстро изменяющимися условиями наблюдения объектов или с их динамическим искажением, связанным, например, с вибрацией. Таким образом, ключевым моментом для реализации оптической схемы с динамической коррекцией является быстродействие среды, используемой в голографическом корректоре. При коррекции быстро изменяющихся изображений в телескопах в лабораторных экспериментах в качестве корректоров в основном применялись динамические объемные [76] и тонкие пропускающие голограммы [77]. Отражательные голограммы, т.е. голограммы, записанные встречными пучками, в качестве корректоров в телескопах такого рода не применялись.

К достоинству объемных голограмм следует отнести то, что при их использовании в принципе проще достичь высокой величины дифракционной эффективности [83]. Однако исследования, проведенные с пропускающими объемными голограммами в качестве корректора, показали наличие при их использовании ряда проблем. Так, в случае

узкого спектрального диапазона излучения от наблюдаемых объектов поле зрения телескопа с голографическим корректором было ограничено условием Брэгга-Вульфа при дифракции на объемной голограмме-корректоре света, приходящего от объекта. При наблюдении объектов, излучающих в широком спектральном диапазоне, это ограничение отсутствует, однако, в этом случае степень коррекции искажений не может быть высокой. Кроме того, имеет место неестественное окрашивание (по полю зрения) изображения протяженных объектов, вызванное тем же требованием выполнения условия Брэгга-Вульфа при дифракции света с определенной длиной волны и с определенным углом падения на голограмму [76, 77].

Избежать указанных проблем можно при использовании в качестве корректора тонкой голограммы. Дифракционная эффективность динамических тонких голограмм, записанных в ЖК ПМС, достигает десятков процентов. Однако используемые в настоящее время ЖК ПМС имеют недостаточную плотность штрихов дифракционной структуры для коррекции мелкомасштабных искажений.

Существенные преимущества перед тонкой голограммой и голограммой, записанной попутными пучками, при использовании в корректоре телескопа может иметь объемная голограмма, записанная встречными пучками. Такая голограмма может быть записана только в нелинейной среде с высокой плотностью голографических штрихов (разрешение более 10^3 мм$^{-1}$). Очевидно, что такая плотность штрихов дает возможность расширить корректируемый диапазон масштабов оптических искажений главного зеркала. Далее, по сравнению с пропускающими голограммами, встречные объемные голограммы позволяют увеличить угол зрения телескопа, поскольку величина дифракционной эффективности отражательных голограмм слабо меняется в широком диапазоне углов падения на них света [83]. И, наконец, такая голограмма характеризуется высокой спектральной селективностью, что позволяет обойтись без использования дополнительного спектрального фильтра, выделяющего узкий диапазон излучения от объекта с целью достижения высокой степени коррекции оптических искажений.

§ 3.2. Голографический корректор на основе кристалла CdF_2:In

Особый интерес для задач коррекции представляет фторид кадмия с бистабильными центрами индия. Учитывая высокое быстродействие этой голографической среды, на ее основе возможно создание динамических корректоров для компенсации быстро изменяющихся искажений, например для корректировки возмущения волнового фронта импульсных

или частотно-импульсных лазеров. В [84] была осуществлена коррекция модельных фазовых искажений с помощью динамического ОВФ-зеркала на основе кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами In (рис. 3.3). В качестве источника волн накачки и сигнальной волны использовался рубиновый лазер 1. Основные параметры данного лазера приведены ниже. Для осуществления разделения выходного пучка лазера на сигнальный и опорный была использована плоскопараллельная пластина 2 высокого оптического качества без покрытия. Угол падения пучка на пластину и ее ориентация в пространстве были подобраны экспериментально по требуемому оптимальному соотношению мощностей пучков. Пучок попутной накачки E_1 и сигнальный пучок E_3 были совмещены по сечению в кристалле 3. Расстояния по ходу лучей между передней гранью пластины 2 и кристаллом 3 для волн E_1 и E_3 были одинаковые и равные 1540 мм, что обеспечивало когерентность пучков в кристалле. В качестве пучка встречной накачки использовалась волна E_2, полученная при отражении волны E_1 от плоского зеркала 6. Измерительная схема включала светоделитель 7, линзу 9 с фокусным расстоянием 2 м, фокусирующую отраженный от ОВФ-зеркала пучок E_4 в плоскость экрана 11, за которым была расположена цифровая камера 12.

На рис. 3.3 обозначено также положение модельной фазовой неоднородности 5, действие которой компенсировалось методом ОВФ.

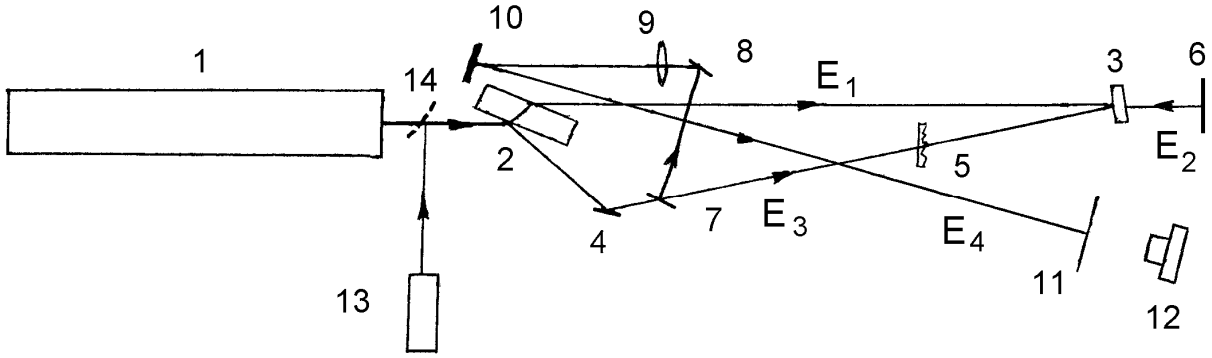


Рис. 3.3. Оптическая схема эксперимента по коррекции модельных фазовых искажений: 1 – импульсный рубиновый лазер, 2 – плоскопараллельная пластина - светоделитель, 3 – кристалл CdF_2:In, 4, 6, 8, 10, 14 – плоские зеркала, 5 – модельная фазовая неоднородность, 7 – светоделитель, 9 – линза (F = 2 м), 11 – матовый экран, 12 – цифровая камера, 13 – вспомогательный юстировочный He-Ne лазер.

Высокое качество ОВФ-коррекции искажений возможно только в случае использования высококачественных волн накачки ОВФ-зеркала. Поэтому при проведении экспериментов особое внимание было уделено

исследованию параметров выходного излучения рубинового лазера и выбору оптимального режима его работы. Лазер был создан на основе активного элемента ∅6 × 120 мм с ламповой накачкой и пассивным затвором. Резонатор лазера был плоский, расстояние между зеркалами составляло 179 см. Число Френеля резонатора было равно 3,3. Коэффициент пропускания выходного зеркала составлял R = 55 %, пропускание кюветы затвора 49,5 %. При введении в резонатор дополнительных диафрагм качество выходного излучения повышалось, однако энергия снижалась. В табл. 3.1 приведены значения энергии генерации рубинового лазера в зависимости от числа Френеля резонатора для случая свободной генерации и генерации в режиме модулированной добротности при постоянной накачке $U_{нак}$ = 1750 В. В ней приведены так же значения угловой расходимости излучения лазера, измеренные по уровню 0,1 интенсивности. Значения расходимости нормированы к дифракционному пределу $\theta_д = 2{,}44\lambda/D$, D – диаметр диафрагмы в резонаторе, соответствующей данному числу Френеля. В пределах погрешностей измерений расходимость была одинакова для режима свободной генерации и модулированной добротности.

Таблица 3.1. Энергия генерации и расходимость излучения рубинового лазера в зависимости от числа Френеля резонатора

Число Френеля резонатора	Энергия генерации лазера, мДж		Угловая расходимость излучения
	В режиме свободной генерации	Режим модулированной добротности	
1	150	0	-
1,83	215	40	2,1 $\theta_д$
2,3	350	55	2,6 $\theta_д$
3,3	780	120	3,8 $\theta_д$

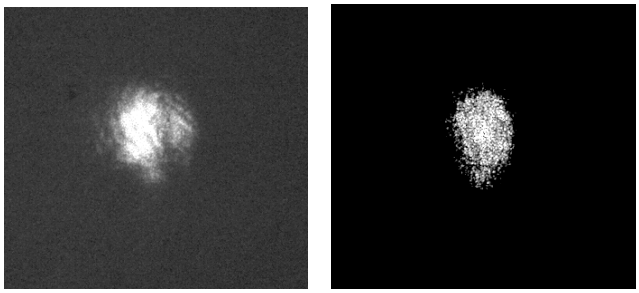
В режиме модулированной добротности (при числе Френеля 3,3) пучок встречной накачки E_1 и сигнальный пучок E_3 имели энергию 40 мДж, а их суммарная плотность мощности в кристалле была 110 мДж/см^2. Коэффициент пропускания кристалла CdF_2 на длине волны генерации рубинового лазера составлял 30 %.

В этих условиях был получен коэффициент отражения ОВФ-зеркала в отсутствии модельных фазовых искажений κ = 0,8 %, а дифракционная эффективность записанной в кристалле голограммы составила η = 1,9%. Близкие значения κ и η имели место и при числе Френеля резонатора 2,3.

Временные параметры ОВФ-зеркала характеризовались по результатам анализа осциллограмм импульса генерации лазера и ОВФ-импульса. Форма импульса генерации лазера была близка к колоколообразной. Длительность по уровню 0,5 мощности составляла $\tau_{0,5}$ = 60 нс, по уровню 0,1 мощности $\tau_{0,1}$ = 120 нс, время нарастания до максимального значения мощности t_m = 45 нс. На осциллограмме были видны так же флуктуации мгновенной мощности, обусловленные, по-видимому, эффектом конкуренции мод в плоском резонаторе при числе Френеля 3,3. Форма ОВФ-импульса была близка к форме импульса генерации. Однако параметры импульса изменились: $\tau_{0,5}$ = 45 нс, $\tau_{0,1}$ = 100 нс, t_m = 35 нс. Задержка импульса считывания ОВФ-зеркала по отношению к импульсу записи в данной схеме составляла менее 1 нс. Приведенные данные свидетельствуют о том, что быстродействие данного ОВФ-зеркала составляет 10 ÷ 20 нс.

В отсутствие фазовой неоднородности качество ОВФ-волны определялось качеством волн накачки ОВФ-зеркала и оптическим качеством используемых оптических элементов и кристалла. В нашем случае был использован образец кристалла CdF_2 с бистабильными центрами In в виде диска диаметром 12 мм и толщиной 1 мм. Интерферограммы кристалла, полученные в интерферометре с высококачественным опорным пучком показали, что кристалл вносит в проходящий пучок искажение, близкое к расфокусировке величиной около 0,4λ. Это искажение в схеме компенсировалось смещением плоскости наилучшей фокусировки. Остаточные искажения не превышали 0,1λ, что считалось допустимым.

Все остальные элементы схемы имели высокое оптическое качество, и качество ОВФ-волны определялось качеством волн накачки. Рис. 3.4 иллюстрирует полученное качество ОВФ-волны.



a *b*

Рис. 3.4. Фокальные распределения интенсивности пучков при числе Френеля резонатора лазера 3,3: *a* – ОВФ-волна в отсутствие модельных фазовых искажений, *b* – сигнальный пучок, записывающий ОВФ-зеркало.

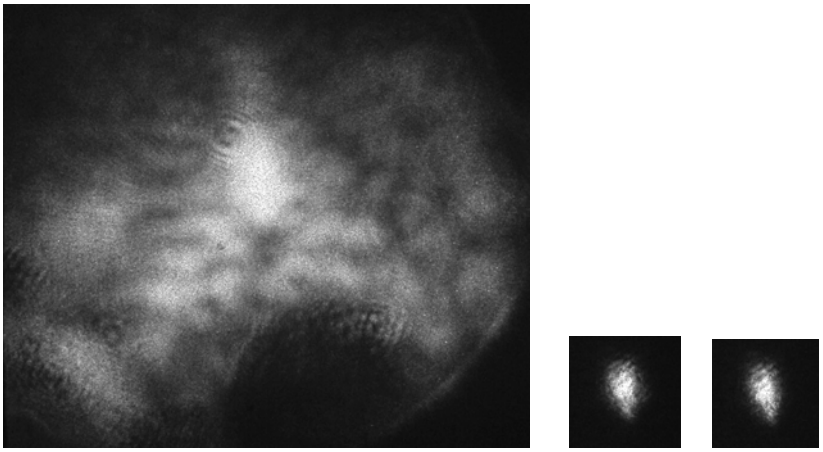
Видно, что качество ОВФ-волны лишь незначительно уступает качеству сигнальной волны. Обработка приведенных распределений показала, что, например, по уровню 0,2 интенсивности, размер фокального пятна ОВФ-волны больше соответствующего размера для сигнальной волны в 1,4 и в 1,05 раз в горизонтальном и вертикальном направлении соответственно.

При ОВФ-компенсации модельных фазовых искажений регистрировалось фокальное распределения ОВФ-волны после компенсации искажений. Так же регистрировалось аналогичное распределение для волны, дважды прошедшей через искажение без компенсации. В этом случае кристалл 3 (рис. 3.3) заменялся плоским вспомогательным зеркалом, которое отражало сигнальную волну точно назад. Кроме того, при тех же параметрах схемы для сравнения регистрировалась ОВФ-волна в отсутствие искажений. По совокупности этих данных определялось качество компенсации искажения и выигрыш в расходимости от компенсации.

На рис. 3.5 и 3.6 приведены результаты экспериментов для случаев компенсации искажения типа «сферическая линза» и «астигматическая линза» соответственно. Фокусное расстояние линз составляло 0,8 м. Видно, что величина искажений столь велика, что в отсутствие компенсации фокальное распределение интенсивности искажается до неузнаваемости (рис. 3.5, *a* и рис. 3.6, *a*). При наличии ОВФ-коррекции фокальное распределение близко к таковому для случая отсутствия искажений: расходимость ОВФ-волны при наличии искажений увеличивается всего на несколько процентов (сравн. *b* и *c* на рис. 3.5 и 3.6). Таким образом, имеет место эффективная компенсация искажений при большом выигрыше в расходимости.

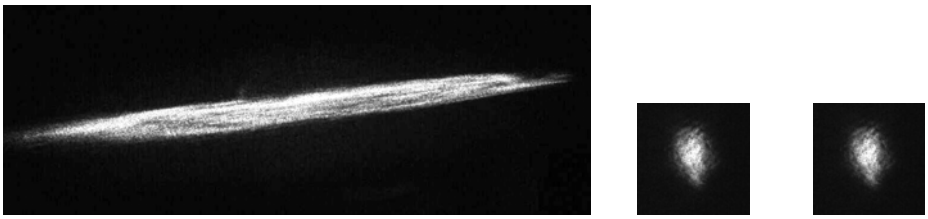
На рис. 3.7 приведены данные для случая компенсации реального объемного фазового искажения, возникшего при выращивании и аддитивном окрашивания кристалла CdF_2:In толщиной 3 мм. Искажение было столь велико, что на интерферограмме интерференционные полосы замывались. Видно, что и в случае реального сильного объемного искажения имеет место компенсация и значительный выигрыш в расходимости.

В экспериментах был исследован так же случай компенсации модельного мелкомасштабного искажения (рис. 3.8). Искажение вводилось в виде специально изготовленной травленой стеклянной пластинки. Интерферограмма искажения показала, что характерный период искажения составлял 0,7 мм, глубина флуктуаций фазы – 1,5 мкм. И в случае такого искажения имела место компенсация.



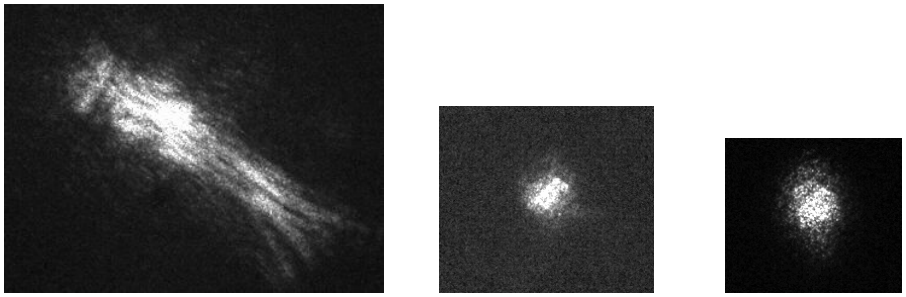
a *b* *c*

Рис. 3.5. Результаты компенсации модельного искажения типа «сферическая линза»: *a* – фокальное распределение с искажением типа « сферическая линза +1,25 дптр» без ОВФ, *b* – при ОВФ-компенсации линзы, *c* – ОВФ-волна без искажения. Все фотографии на рис. 3.5–3.8 приведены в одинаковом масштабе.



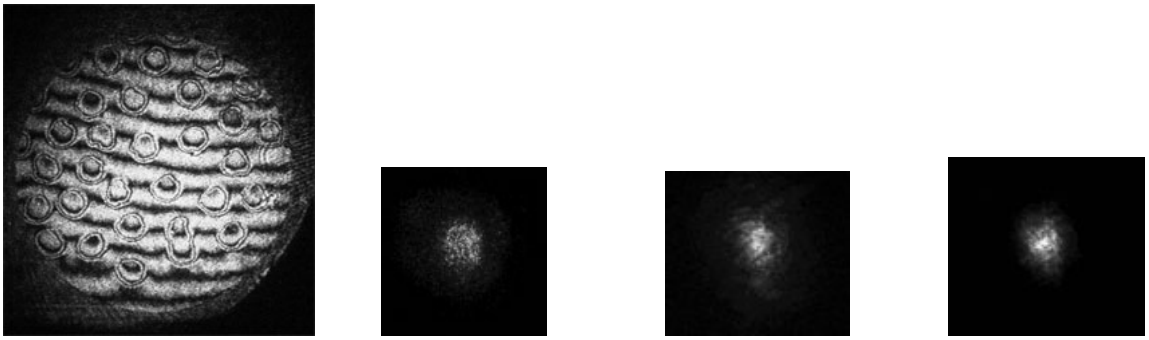
a *b* *c*

Рис. 3.6. Результаты компенсации модельного искажения типа «астигматическая линза»: *a* – фокальное распределение с искажением типа «астигматическая линза +1,25 дптр» без ОВФ, *b* – при ОВФ-компенсации линзы, *c* – ОВФ-волна без искажения.



a *b* *c*

Рис. 3.7. Фокальные распределения интенсивности пучков: *a* – с реальным объемным фазовым искажением, обусловленным несовершенством кристалла CdF_2:In толщиной 3 мм, которое возникает в процессе его выращивания и аддитивного окрашивания, без ОВФ-компенсации, *b* – при ОВФ-компенсации искажения, *c* – ОВФ-волна без искажения.



a *b* *c* *d*

Рис. 3.8. Интерферограмма модельной мелкомасштабной фазовой неоднородности (травленая пластинка) (*a*) и фокальное распределение интенсивности пучков: *b* – без ОВФ-компенсации, *c* – при ОВФ-компенсации искажения, *d* – ОВФ-волна без искажения.

Однако ввиду того, что при мелкомасштабных фазовых искажениях центральный керн фокального распределения уширяется слабо, выигрыш в расходимости, определяемый по ширине центрального керна, был невелик.

В табл. 3.2 приведены результаты обработки полученных распределений интенсивности, определяющие величину модельных искажений, качество их компенсации и выигрыш в расходимости, полученный в результате компенсации. Величина искажений нормирована к дифракционному пределу расходимости $\theta_д = 2{,}44\lambda/D$, где D – диаметр диафрагмы в резонаторе лазера. Качество компенсации определялось отношением расходимости ОВФ-волны при наличии искажений к расходимости этой же волны в отсутствие искажений. Как видно из приведенных значений, использование динамического ОВФ-зеркала на основе кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами In приводит к

эффективной компенсации действия искажений. При этом важно отметить, что коррекция осуществляется за один импульс лазерного излучения длительностью 20 нс.

Таблица 3.2. Результаты обработки фокальных распределений при компенсации модельных фазовых искажений

Вид искажения	Величина искажения	Качество компенсации	Выигрыш от компенсации
Сферическая линза 1,25 дптр (по координатам X/Y)	76 $\theta_д$ / 35 $\theta_д$	1,03 / 1,02	20 / 9,5
Астигматическая линза 1,25 дптр (вдоль главного сечения астигматизма)	70 $\theta_д$	1,05	18
Искажение дефектного кристалла CdF_2:In	30 $\theta_д$	1,18	8
Мелкомасштабное фазовое искажение	2 $\theta_д$	1,1	1,8

§ 3.3. Оптическая пространственная фильтрация образов

Одной из важнейших задач, для решения которой используются объемные голографические среды, является задача корреляционного анализа (распознавания образов), т.е. установления факта корреляции спектров пространственных частот сравниваемых изображений. Эта задача решается с использованием голографических фильтров пространственных частот. Поскольку большинство практически важных задач требует корреляционного анализа, проводимого в динамическом режиме, представляет интерес использовать в качестве таких фильтров кристаллы фторида кадмия с бистабильными центрами.

Метод когерентной пространственной фильтрации лежит в основе оптических методов обработки изображений. Он основан на явлении дифракции света, а также, на свойстве сферической линзы осуществлять двумерное Фурье преобразование над когерентными оптическими сигналами [85].

Операции пространственной фильтрации изображений реализуются в различных оптических системах, однако, наибольшее распространение получила двухлинзовая 4-*f* схема, показанная на рис. 3.9.

Процесс формирования изображения в такой схеме математически описывается с помощью двух последовательных преобразований Фурье, а физически является процессом двойной дифракции на апертурах линз L1 и L2. В результате первой дифракции на апертуре линзы L1 в ее задней

фокальной плоскости P2 формируется Фурье-образ двумерного когерентного оптического сигнала, сформированного в результате прохождения плоской монохроматической волны с амплитудой вектора напряженности электрического поля E через транспарант T1, расположенный в передней фокальной плоскости L1. При повторной дифракции на апертуре второй линзы L2 Фурье-образ входного изображения преобразуется в перевернутое изображение, фокусируемое в задней фокальной плоскости линзы L2. Таким образом, в двухлинзовой системе формирования изображения физически существует плоскость, в которой отображается Фурье-образ (пространственно-частотный спектр) входного изображения в виде некоторой световой картины. Наличие плоскости, в которой отображается указанный спектр, позволяет использовать различные схемы пространственной фильтрации, выполняющие над оптическими изображениями широкий класс операций, аналогичных тем, какие электронные фильтры выполняют над электрическими сигналами.

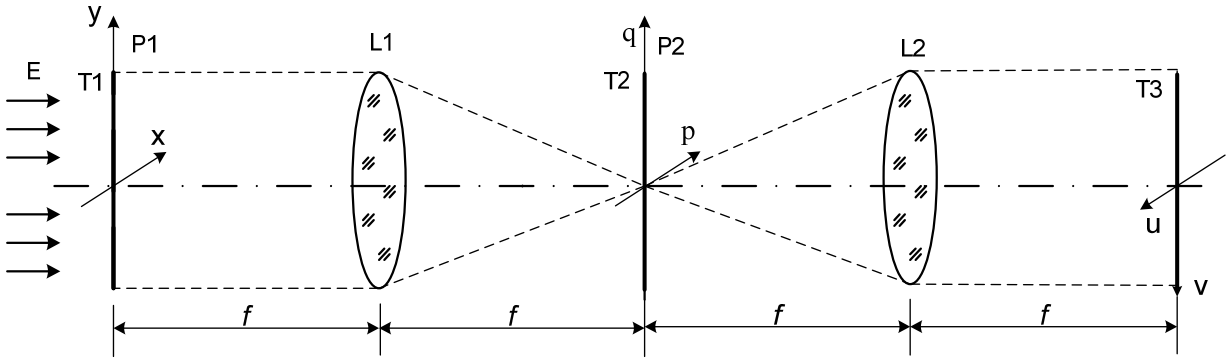


Рис. 3.9. 4-*f* схема когерентной пространственной фильтрации оптических сигналов.

Существует глубокая аналогия между фильтрацией пространственных частот с помощью оптических систем и фильтрации временных частот в электронных фильтрах. Эта аналогия позволяет использовать для анализа схем пространственной фильтрации хорошо разработанный аппарат теории линейных систем. При определенных допущениях когерентную оптическую систему пространственной фильтрации можно рассматривать как пространственно-инвариантную систему, линейную по отношению к амплитуде света.

Сущность процедуры пространственной фильтрации состоит в формировании пространственно-частотного спектра обрабатываемого изображения (линза L1), пространственной модуляции этого спектра по

закону, который определяется характером выполняемой над изображением операции, и преобразовании видоизмененного пространственного спектра в выходное изображение (линза L2). Пространственная модуляция спектра выполняется с помощью пространственного фильтра, помещенного в частотной плоскости схемы.

Рассматриваемая оптическая система пространственной фильтрации линейна по отношению к комплексной амплитуде света и является пространственно-инвариантной. В рамках теории линейных систем ее можно описать передаточной функцией $H(p,q)$ и импульсной характеристикой $h(u,v)$, которые связаны между собой преобразованием Фурье:

$$H(p,q) = \iint h(u,v)\exp[-i2\pi(pu+ qv)]dudv \qquad (3.1)$$

В этом случае можно рассматривать оптическую систему пространственной фильтрации как «черный ящик» и описывать процесс обработки изображения $s(x,y)$ интегралом свертки

$$o(u,v) = \iint s(x,y)h(u-x, v-y)dxdy, \qquad (3.2)$$

которому в частотной области соответствует произведение

$$U(p,q) = S(p,q)H(p,q). \qquad (3.3)$$

В (3.1), (3.2) x, y –пространственные координаты во входной плоскости P1, $p = x/\lambda f$, $q = y/\lambda f$ – пространственные частоты в Фурье плоскости P2, λ – длина волны когерентного излучения, f – фокусное расстояние Фурье преобразующей линзы, u, v – пространственные координаты в выходной плоскости схемы пространственной фильтрации.

Импульсная и передаточная характеристика рассматриваемой оптической системы тождественно равны импульсной и передаточной характеристикам пространственного фильтра, т.е.

$$H(p,q) = T(p,q), \;\; h(p,q) = t(p,q). \qquad (3.4)$$

Это обстоятельство существенно облегчает синтез когерентных оптических систем с импульсными и передаточными характеристиками произвольного вида, поскольку задача сводится к синтезу пространственного фильтра с характеристикой амплитудного пропускания, равной передаточной характеристике синтезируемой схемы. В общем

случае модуляционная характеристика пространственного фильтра может быть комплексной:

$$H(p,q) = |T(p,q)|\exp[i\varphi(p,q)]. \qquad (3.5)$$

Пространственные фильтры относятся к классу пассивных фильтров, поэтому модуль модуляционной характеристики изменяется от нуля до единицы. Каких-либо ограничений на фазово-частотную характеристику пространственного фильтра не накладывается, поскольку, в отличие от электронных фильтров, здесь нет жесткой связи между амплитудно-частотными и фазово-частотными характеристиками. Это позволяет синтезировать пространственные фильтры с произвольными и независимыми друг от друга амплитудными и фазовыми характеристиками.

В зависимости от вида модуляционной характеристики различают следующие виды пространственных фильтров:

1) амплитудные,
2) фазовые,
3) комплексные.

Амплитудные пространственные фильтры имеют действительную модуляционную характеристику вида $T(p,q) = |T(p,q)|$. В зависимости от характера изменения функции пропускания они делятся на бинарные и полутоновые. Бинарные фильтры представляют собой различного рода отверстия в непрозрачных экранах, непрозрачные диафрагмы на прозрачных подложках, либо сложной конфигурации прозрачные и непрозрачные области, обычно полученные фотографическим способом. Полутоновые амплитудные фильтры имеют функцию пропускания, изменяющуюся по произвольному закону в пределах от 0 до 1.

Фазовые фильтры имеют модуляционную характеристику вида:

$$T(\xi, \eta) = \exp[i\varphi(\xi, \eta)].$$

Они также делятся на бинарные (от 0 до π) фильтры и фильтры с непрерывным законом изменения фазы. Бинарные фазовые фильтры изготавливаются, как правило, методом фотолитографии – травлением предварительно нанесенного на стеклянную подложку слоя фоторезиста определенной толщины либо отбеливанием фотоматериала. Изготовление фазовых пространственных фильтров с произвольным законом изменения фазы подобными методами не представляется возможным из-за сложности управления и контроля толщины фоторезиста и оценки времени отбеливания только по внешнему виду фотопластинки соответственно.

Комплексные пространственные фильтры с модуляционной характеристикой (7.5) могут быть получены двумя способами:

1) наложением амплитудного фильтра, на котором записан модуль функции, на фазовый, на котором записан ее аргумент;

2) с использованием голографической техники регистрации требуемого амплитудного распределения поля.

Первый способ ограничен возможностями изготовления фазовых масок. На практике используется второй способ, реализуемый методом Вандер Люгта [86] или методом совместного преобразования Фурье (СФП коррелятор) [87]; оба этих метода получили большое распространение. Использование голографических фильтров пространственных частот лежит в основе оптических корреляторов изображений.

§ 3.4. Коррелятор совместного преобразования Фурье с фильтром пространственных частот на основе кристалла CdF_2:Ga

Рисунок 3.10 демонстрирует схему коррелятора СФП, в котором в качестве среды для записи голографических фильтров использован кристалл CdF_2:Ga (кубик с поперечными размерами 4×6 мм и толщиной 6 мм с просветляющим покрытием на рабочих гранях; концентрация примеси галлия в шихте – 1 мол. %) [88–90]. Источником излучения является гелий-неоновый лазер ЛГН-215 мощностью 40 мВт. Поляризация излучения лазера – горизонтальная. Излучение лазера делится полупрозрачным зеркалом М2 в соотношении примерно 1:2, формируя, таким образом, два канала коррелятора: канал записи (на рисунке 3.10 нижний) и канал считывания (верхний). В канале записи лазерный пучок с помощью микрообъектива и точечного отверстия (РН1) расширяется до требуемого диаметра и преобразуется в сферический волновой фронт с равномерной интенсивностью по поперечному сечению. Сформированный таким образом пучок освещает информационный транспарант Т, находящийся во входной плоскости коррелятора Р1. Транспарант (амплитудная маска) содержит изображения опорного и распознаваемого объектов, центры которых расположены на характерном расстоянии *a* друг от друга. Собирающая линза L1 (f_{L1} = 600 мм) производит преобразование Фурье поданного изображения транспаранта, и в частотной плоскости коррелятора Р2 происходит запись интерференционной картины в голографической среде, то есть формируется голографический пространственный фильтр. Сформированный в канале считывания с помощью микрообъектива, точечного отверстия РН2 и линзы L2 сферический сходящийся волновой фронт с помощью светоделителя М5, установленного перед частотной плоскостью Р2, освещает

голографическую среду и восстанавливает записанную в ней голограмму. Линза L3 (f_{L3} = 600 мм или 200 мм) производит второе преобразование Фурье и выводит в плоскость наблюдения P3 сигнал корреляции, где он может быть зарегистрирован с помощью цифровой камеры (CCD).

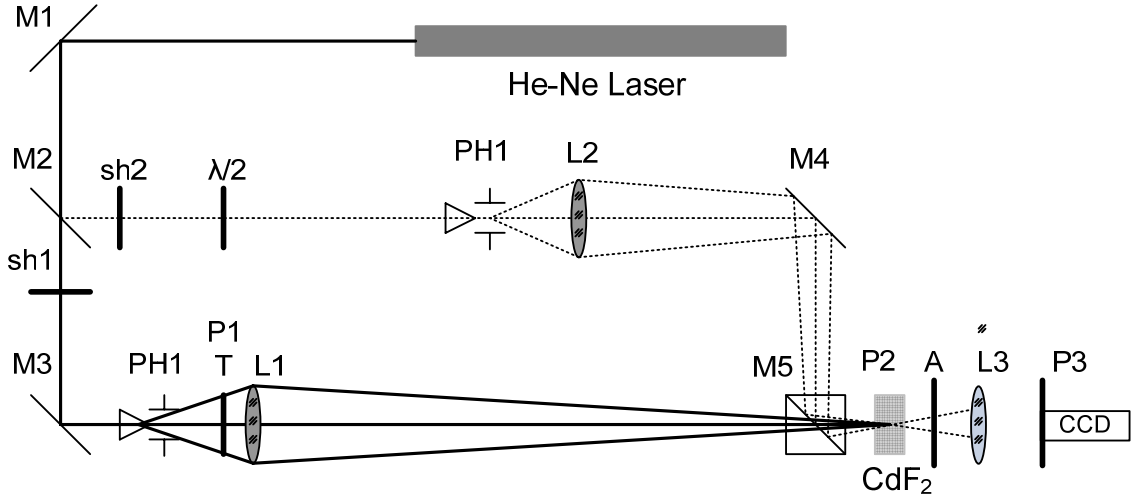


Рис. 3.10. Схема голографического динамического коррелятора совместного преобразования Фурье. M1, M3, M4 – плоские зеркала, M2 – светоделительная пластинка, M5 – светоделительный кубик, PH1, PH2 –система «микрообъектив-точечное отверстие», L1, L2, L3 – линзы, T – транспарант, A – поляризатор-анализатор, CCD – цифровая камера; P1 – входная плоскость коррелятора, P2 – частотная плоскость, P3 – выходная плоскость.

Управляемые затворы sh1 и sh2 представляют собой механический прерыватель (диск с прорезями), установленный после зеркала M2 и предназначенный для разделения во времени пучков записи и считывания, освещающих частотную плоскость коррелятора P2, в которой расположен кристалл. Частота работы прерывателя может варьироваться для обеспечения необходимой скорости обработки подаваемых на вход коррелятора изображений. Для повышения качества наблюдаемых в выходной плоскости коррелятора P3 сигналов, запись и считывание голографического пространственного фильтра производится ортогонально поляризованными лучами. При этом в канал считывания устанавливается полуволновая пластинка λ/2, поворачивающая плоскость поляризации на 90°, а вблизи выходной плоскости коррелятора помещается поляроид-анализатор A, пропускающий в канал регистрации только поляризованное излучение канала считывания. Записывающее излучение при этом эффективно подавляется и не вызывает паразитную засветку канала регистрации.

В отличие от традиционной, так называемой 4-*f* схемы коррелятора СФП, в данном случае в канале записи используется оптическая схема с увеличением, что позволяет сместить плоскость формирования Фурье-образа транспаранта Т из задней фокальной плоскости Фурье-преобразующей линзы L1 [83, 91]. При этом удается проэкспонировать бóльший объем кристалла при записи голограммы, что с одной стороны предотвращает переэкспонирование кристалла в каустике, а с другой – повышает дифракционную эффективность голограммы. Считывание сходящейся сферической волной позволяет повысить плотность энергии считывающего излучения в кристалле.

Для апробации собранной оптической схемы коррелятора СФП и демонстрации его работы в статическом режиме в качестве голографической среды были использованы высокоразрешающие голографические фотопластинки ПФГ-01, на которых возможна лишь статическая запись тонких голограмм. Фотопластинка устанавливалась в частотную плоскость Р2, экспонировалась записывающим пучком, содержащим Фурье-образ транспаранта Т, а затем проявлялась и фиксировалась. Время экспозиции (приблизительно 20 секунд) выбиралось исходя из характеристики насыщения фотоотклика пластинки. Изготовленный таким образом фильтр пространственных частот снова помещался в частотную плоскость Р2 и освещался считывающим пучком при перекрытом канале записи. Установленная вблизи выходной плоскости Р3 коррелятора цифровая камера фиксировала картину распределения интенсивности корреляционного поля в этой плоскости.

В качестве тестового объекта использовались транспаранты, содержащие изображения двух самолетов. Пример такого транспаранта приведен на рис. 3.11.

Размер изображений самолетов в данном случае составляет 2,5 мм, расстояние между их центрами 7,5 мм. При заданной геометрии оптической схемы угол сведения лучей при записи голографического пространственного фильтра составляет примерно 2,85°. Таким образом, в среде записывается голографическая решетка с пространственным разрешением примерно 80 мм$^{-1}$. Пространственно-частотное распределение (спектр), фиксируемое средой в частотной плоскости коррелятора, показано на рис. 3.12.

При освещении фотопластинки с зарегистрированной голограммой волной восстановления, в выходной плоскости коррелятора наблюдается распределение интенсивности света, показанное на рис. 3.13.

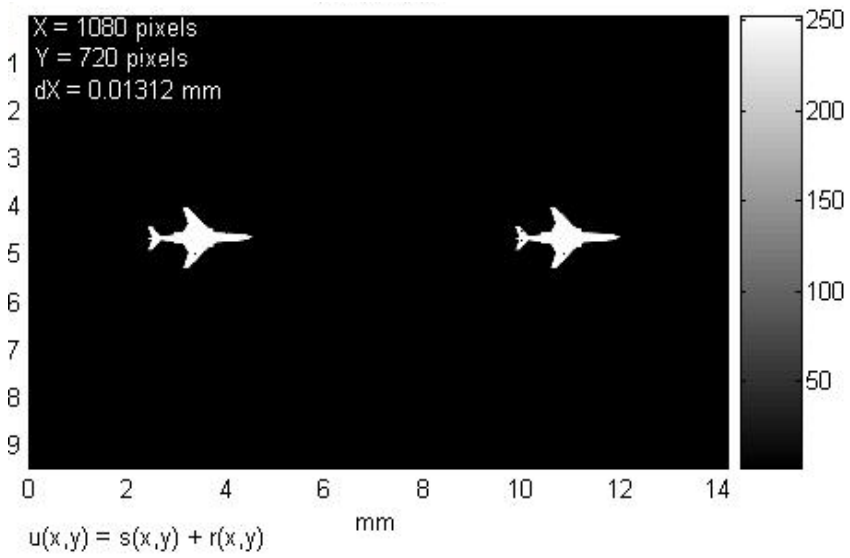


Рис. 3.11. Использованный бинарный амплитудный информационный транспарант для коррелятора СФП.

На рисунке 3.13 видно, что по обе стороны от центрального яркого пятна, являющегося автокорреляционным пиком, симметрично располагаются два кросс-корреляционных пика. Их координаты, как и предсказывает теория, соответствуют удвоенному расстоянию между образами самолетов на входном транспаранте. Расчет сигнала корреляции

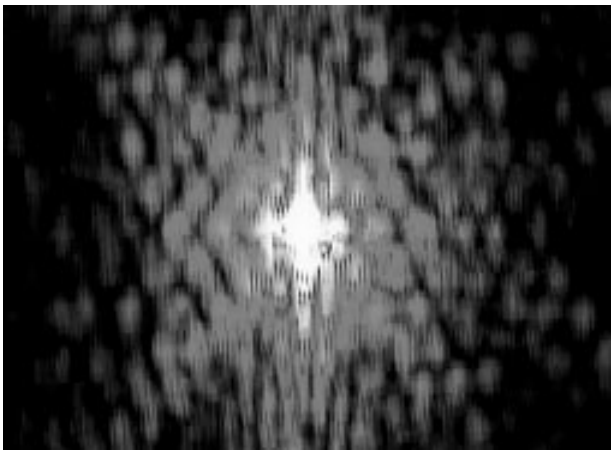


Рис. 3.12. Пространственно-частотное распределение для транспаранта, показанного на рис. 3.11.

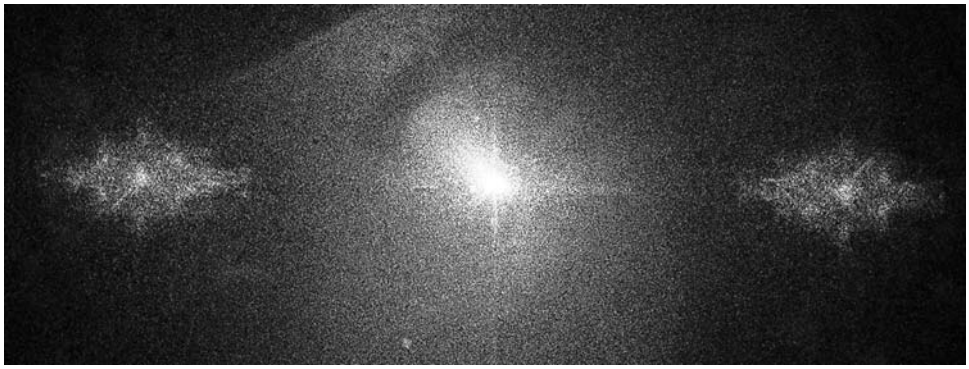


Рис. 3.13. Корреляционное поле в выходной плоскости коррелятора СФП.

для такого транспаранта дает теоретическое распределение интенсивности света в выходной плоскости коррелятора СФП, которое показано на рис. 3.14.

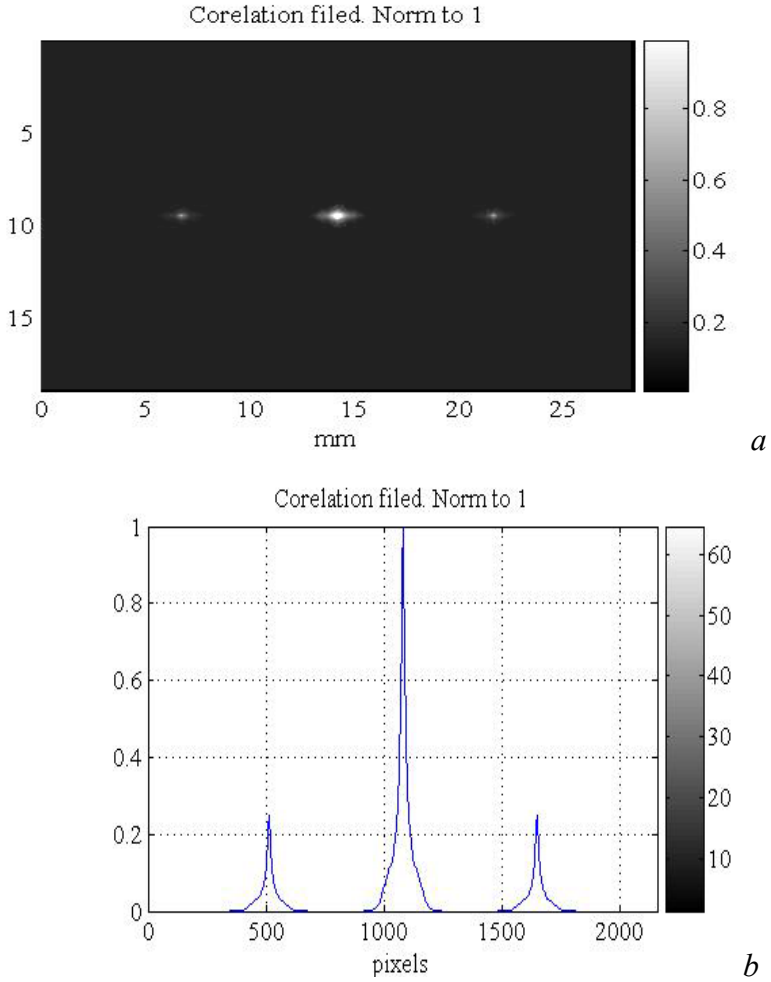


Рис. 3.14. *a* - расчетная интенсивность сигнала в выходной плоскости коррелятора СФП (результат моделирования); *b* – распределение интенсивности вдоль сечения по оси абсцисс.

Сравнение вышеприведенных изображений показывает, что экспериментальное и теоретическое распределения находятся в хорошем согласии, что свидетельствует о возможности применения данной схемы коррелятора для распознавания образов.

При использовании в качестве голографической среды кристалла CdF_2:Ga, работа коррелятора СФП осуществляется в динамическом режиме: время релаксации голограммы-фильтра при комнатной температуре имеет величину порядка нескольких секунд, её дифракционная эффективность при этом составляет несколько процентов [64, 69].

ГЛАВА 4. ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

§ 4.1. Центры окраски в кристаллах фторида кальция

Как отмечено во Введении, фотохромия кристаллов фторида кальция обусловлена преобразованием центров окраски из одного типа в другой под действием тепла и света.

Центры окраски в ионных кристаллах представляют состояния электронов или дырок, расположенных на энергетических уровнях в запрещенной зоне кристалла. Их локализация происходит под действием потенциала, формируемого собственными или примесными дефектами решетки (или их комбинацией).

Собственные электронные центры образуются при захвате электронов на одну анионную вакансию или несколько вакансий в соседних узлах кристаллической решетки. Простейшим центром такого рода является анионная вакансия, захватившая электрон – *F*-центр. К числу, так называемых, простых центров окраски относятся *M*-, *R*- и *N*-центры, захватившие соответствующее число электронов на 2, 3 и 4 анионные вакансии в соседних узлах решетки. В кристаллах со структурой флюорита *F*-центры обладают высокой симметрией (T_d) и соответствующим набором элементов симметрии. Агрегатные центры могут иметь оси симметрии C_2, C_3 или C_4. В кубическом кристалле флюорита наличие подобных центров, ориентированных по эквивалентным кристаллографическим направлениям проявляется, в частности, как скрытая анизотропия поглощения и люминесценции [93].

Примесные катионы могут входить в состав центров окраски, образуя возмущенные примесью центры. Примесь щелочного металла в кристаллах $CaF_2{:}A^+$ (A – щелочной металл) в процессе роста индуцирует образование анионных вакансий, компенсирующих избыточный отрицательный заряд A^+-ионов. При окрашивании легированных щелочными металлами кристаллов образуются нейтральные F_A^-, M_A^+- и R_A^+-центры, а также *N*-центры. Для последних центров было обнаружено лишь незначительное спектроскопическое отличие от *N*-центров в нелегированных кристаллах (см. ниже).

F-центры в кристаллах CaF_2 были идентифицированы методом ЭПР; путем сравнения сигнала ЭПР и спектра поглощения кристалла им была сопоставлена полоса поглощения 376 нм, соответствующая переходу $1s \rightarrow$

1p [94]. F-центры образуются при радиационном окрашивании кристаллов при $T < 77$ К или при аддитивном окрашивании.

В радиационно окрашенных кристаллах, наряду с междоузельными ионами F^{-}, образуются дырочные V_k-центры – автолокализованные дырки [94,95].

В присутствии примесей щелочных металлов (Li, Na, K) компенсация заряда осуществляется анионными вакансиями, что резко повышает эффективность низкотемпературного радиационного окрашивания вследствие рекомбинации образующихся при окрашивании электронов с примесно-вакансионными комплексами. В результате этой рекомбинации возникают F_A^{-} - и V_k-центры.

При аддитивном окрашивании легированных кристаллов получение образцов, содержащих только простейший возмущенный F_A-центр, практически невозможно, поскольку в них количество содержащихся в кристалле вакансий (компенсирующих примесь и введенных при окрашивании) заведомо превышает количество примесей. В таком кристалле доминируют более сложные центры.

Методом оптически наведенного дихроизма установлено, что F_A-центр имеет ось симметрии C_3 (направление «анионная позиция – ближайшая катионная позиция», см. рис. 4.1) [96]. Спектр поглощения F_A-центра состоит из двух полос, положение которых отражает расщепление трехкратно вырожденного 1p-состояния центра в тригональном поле, а именно – полосы 441 нм (переход в однократно вырожденное состояние), и полосы 391 нм (переход в двукратно вырожденное состояние) [96–98].

Известны два типа M-центров, в состав которых входят две анионные вакансии, расположенные друг относительно друга по осям C_4 или C_2, и два электрона [99]. Спектр поглощения M-центров образован тремя полосами (полоса 521 нм и две переналагающиеся полосы в области 366 нм).

При фотоионизации M-центра образуется M^{+}-центр, имеющий ту же структуру; с ним связаны полосы поглощения 552, 360 и 300 нм [100]. По аналогии с M-центром, можно предположить существование двух M^{+}-центров с различной ориентацией вакансий.

Что касается двухвакансионного возмущенного центра, то в присутствие щелочных примесей устойчив при комнатной температуре не заряженный M_A^{-}, а нейтральный M_A^{+}-центр [101, 102]. Для кристалла SrF_2:Na было установлено наличие двух типов M_A^{+}-центров. Из них стабильным является центр, в котором вакансии расположены по оси C_4 [98, 103]. Структура этого центра изображена на рис. 4.1. В метастабильном M_A^{+}-центре 2-го типа вакансии расположены по оси C_2.

Перестройка структуры центра происходит при достаточно низкой температуре порядка 120 К в результате спонтанной переориентации вакансий после фотоионизации M_A^+-центров 1-го типа. Распад метастабильной структуры M_A^+-центров 2-го типа происходит при $T > 150$ К. При этой температуре наблюдается также увеличение концентрации трехвакансионных R_A^+-центров, Это свидетельствует о том, что указанный выше распад сопровождается не переориентацией вакансии около примеси, что привело бы к образованию M_A^+-центра 1-го типа, а отщеплением и последующей диффузией вакансии, присоединяющейся, в конечном счете, к M_A^+-центрам. По-видимому, такая же ситуация имеет место в кристалле CaF_2 со щелочными примесями.

Трехвакансионный *R*-центр имеет две конфигурации, линейную и угловую [104]. Такие же конфигурации имеет нейтральный R_A^+-центр, включающий два электрона и три анионные вакансии. В видимой области спектра линейный R_A^+-центр имеет полосу поглощения 490 нм, а угловой R_A^+-центр – 450 нм [105]; полосы поглощения этих центров в УФ области спектра не идентифицированы ввиду сильного переналожения в этой области полос различных центров окраски.

Наиболее термостабильный из простых центров окраски *N*-центр образован четырьмя вакансиями, расположенными в вершинах тетраэдра, с электронами. В его спектре поглощения идентифицированы характерные полосы 554 и 380 нм [106, 107]. Несколько смещенные относительно указанных длин волн полосы наблюдаются и в кристаллах со щелочными примесями; определенное различие демонстрируют также спектры магнитного циркулярного дихроизма *N*-центров в чистых и легированных кристаллах [108]. По-видимому, щелочная примесь незначительно возмущает *N*-центр. О слабости этого возмущения свидетельствует тот факт, что бесфононная линия полосы 554 нм в легированных кристаллах практически не смещена относительно аналогичной линии в чистых кристаллах [106–108].

Общая схема термопревращений центров окраски при отжиге кристаллов состоит в их диссоциации и последующей ассоциации, имеющей следствием возникновение более высоко агрегированных центров. В радиационно окрашенном кристалле, параллельно с этим, происходит рекомбинация электронов с дырочными V_k-центрами, приводящая, в конечном счете, к обесцвечиванию кристалла. Процесс ассоциации центров окраски в кристаллах CaF_2, чистых и содержащих незначительную концентрацию щелочных примесей, протекает в

диапазоне температур 200 ÷ 500°С и завершается образованием *N*-центров. При более высокой температуре начинают играть роль процессы взаимодействия содержащихся в объеме кристалла вакансий с его поверхностью. Эти процессы обуславливают уменьшение числа вакансий в объеме – кристалл обесцвечивается.

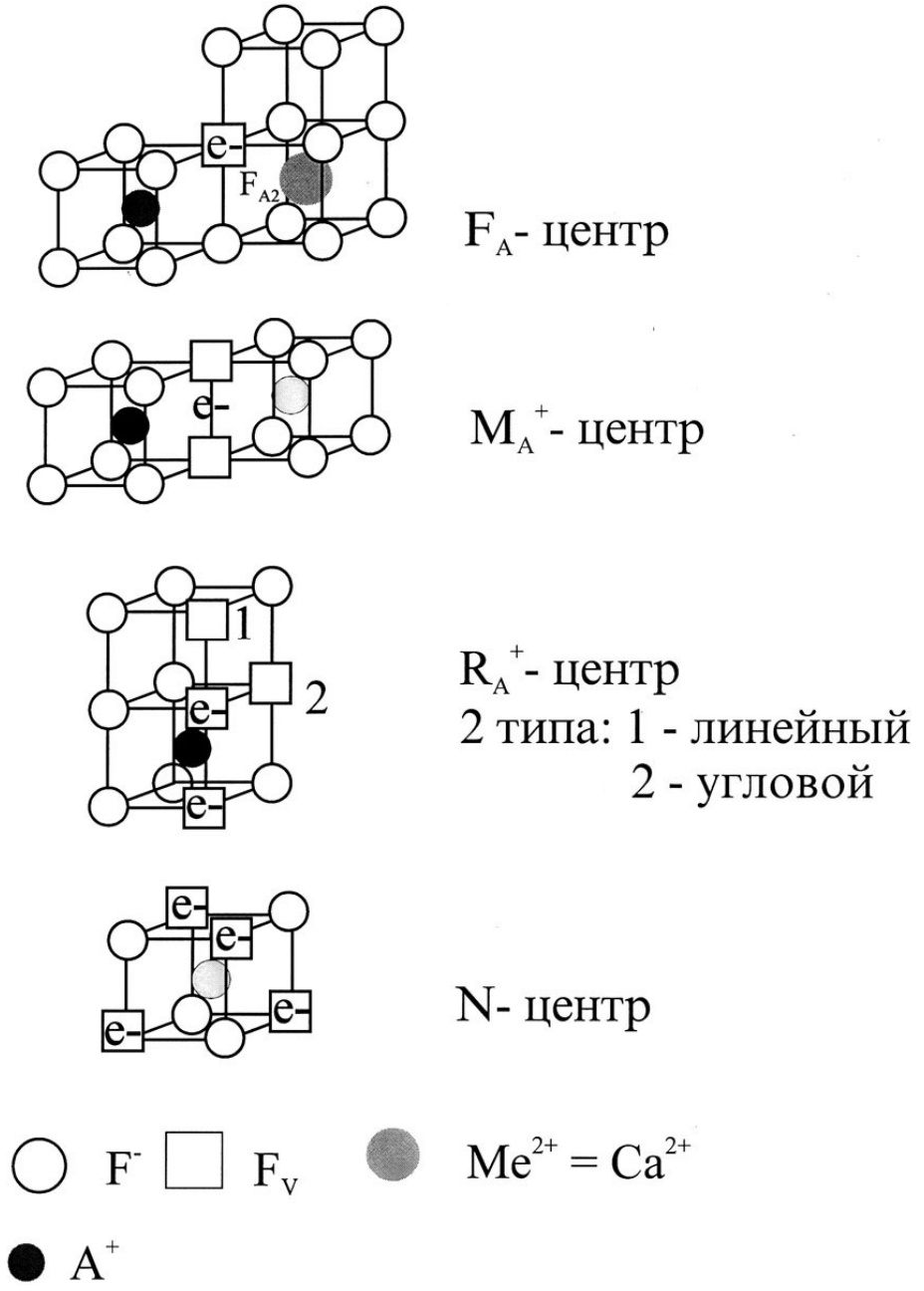


Рис. 4.1. Структура возмущенных примесью A^+-центров окраски, F_A-центра и *N*-центра в кристаллах фторида кальция.

Полосы поглощения всех простых центров окраски в видимой области спектра, за исключением длинноволновой полосы M_A^+-центров, имеют фотоионизационную природу, равно как и полосы в ультрафиолетовой области спектра. При подходящих температурных условиях после фотоионизации центра происходит отщепление анионной вакансии, которая во фториде кальция подвижна при $T > 110$ К. Именно диффузия вакансий лежит в основе фотоиндуцированного преобразования центров окраски. Следует отметить, что фотоиндуцированное отщепление вакансии требует преодоления потенциального барьера, поэтому процессы преобразования центров, как правило, протекают при повышенной температуре.

На рис. 4.1 показана структура возмущенных одновалентными примесями центров окраски в кристаллах CaF_2, нейтральных (M_A^+, R_A^+) и отрицательно заряженного (F_A), а также N-центров. Как отмечено выше, возмущение N-центра примесью весьма слабо, и ее местоположение в структуре центра не установлено.

Под действием света и температуры центры окраски преобразуются друг в друга. При определенных условиях фототермохимические преобразования имеют следствием превращение простых центров окраски в высоко-агрегированные центры, включающие более четырех анионных вакансий. Наиболее изучены так называемые коллоидные центры окраски, которые можно условно рассматривать как частицы металла-катиона, вкрапленные в кристалл. Оптические свойства кристаллов с такими центрами могут быть описаны теорией Ми [109].

Образование коллоидных частиц в результате фотохимических преобразований центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах интенсивно изучалось, начиная с 50-х годов прошлого века [110–114]. Аналогичные центры наблюдались в аддитивно окрашенных кристаллах CaF_2 и SrF_2 со структурой флюорита [115]. Детальное исследование коллоидных центров в аддитивно окрашенных и подвергнутых электронной бомбардировке кристаллах CaF_2 и SrF_2 было проведено в работах [116–118]. Было найдено, что отжиг аддитивно окрашенных кристаллов, содержащих F- и M-центры при температурах, T, превышающих 110°С, приводит к возникновению широкой – по сравнению с простыми центрами – полосы поглощения в области длин волн 550 ÷ 600 нм. Форма полосы и ее спектральное положение хорошо описываются теорией Ми, что дало авторам основание идентифицировать эти центры как коллоидные и позволило оценить их размеры 100 ÷ 300 Å. Сопутствующая отжигу подсветка из области F-полосы увеличивает скорость образования коллоидных частиц. Предполагается, что как отжиг,

так и подсветка приводят к ионизации простых центров окраски. Образующиеся анионные вакансии, обладающие подвижностью при $T >$ 110 К, связываются в высоко-агрегированные – коллоидные центры. При фотообесцвечивании кристаллов с коллоидными центрами при T = 70°С коллоидные центры замещаются центрами с полосой поглощения в инфракрасной области спектра, 1,0 ÷ 2,0 мкм; положение и ширина этой полосы изменяются от образца к образцу. Подсветка в этой полосе разрушает ее и восстанавливает коллоидные центры. Было предположено, что инфракрасная полоса обусловлена не являющимися коллоидными частицами ассоциатами *F*-центров, которые образуются при фото- или термоионизации коллоидных частиц. При $T >$ 140°С или в результате подсветки в полосе поглощения коллоидных центров в спектре возникают полосы, соответствующие *F*- и *N*-центрам окраски.

Высоко-агрегированные центры окраски в кристаллах CaF_2, легированных литием, были исследованы в работах [119–121]. В отличие от [116–118], использованный режим аддитивного окрашивания обеспечивал для кристаллов с малой концентрацией щелочной примеси преимущественное формирование *N*-, а также *R*-, *M*- и *F*-центров окраски. Облучение кристаллов, содержащих малую концентрацию примесей, в ультрафиолетовой области спектра при $T \sim$ –20 ÷ +30°С приводило к преимущественной трансформации указанных выше центров в M_A^+-центры, при $T >$ 30°С – в коллоидные центры. При T = 50 ÷ 110°С в результате облучения возникает инфракрасная полоса в диапазоне длин волн 1,3 ÷ 3,5 мкм; ее положение зависит от температуры, при которой производилось облучение. Последующий отжиг кристалла в диапазоне температур 120 ÷ 230°С вызывает сдвиг инфракрасной полосы в коротковолновую область спектра. По-видимому, центры, ответственные за указанную полосу (по терминологии, принятой в [119–121], квазиколлоидные центры), имеют ту же природу, что наблюдавшимся в работах [116–118] центры, имеющие полосы поглощения в инфракрасной области спектра.

Фототермохимическая реакция превращения простых центров окраски в квазиколлоидные центры была использована для записи аподизирующих диафрагм для инфракрасного диапазона спектра (см. раздел 1.3), а также голограмм. Стирание последних осуществлялось отжигом кристаллов при T = 260 ÷ 500°С или излучением из области поглощения квазиколлоидных центров при T = 120 ÷ 190°С.

§ 4.2. Фотохромные преобразования центров окраски в кристаллах фторида кальция

Наиболее подробные исследования преобразования центров окраски были выполнены на кристаллах CaF_2 и CaF_2:Na [122]. Для выращивания кристаллов был использован особо чистый исходный материал, полученный из двух источников. В одном из них имело место чисто номинальное присутствие щелочных металлов (на уровне $10^{14} \div 10^{15}$ см^3, в другом присутствовала незначительная, $4{,}9\times10^{17}$ см$^{-3}$, концентрация натрия (данные масс-спектрометрического анализа). Исследовались также кристаллы CaF_2, содержавшие сравнительно высокую концентрацию этой примеси ($3{,}8\times10^{18}$ см$^{-3}$ и $3{,}8\times10^{19}$ см$^{-3}$).

Аддитивное окрашивание кристаллов производилось по методу тепловой трубы; параметры процесса обеспечивали его равновесный характер и равномерное окрашивание образцов с типичными размерами $1\times1\times1$ см.

Фотохимические превращения производились на образцах, помещенных в печку с кварцевыми окнами, излучением линий ртутной лампы ДРШ-250, которые выделялись с помощью стеклянных светофильтров. Мощность излучения в линии 365 нм составляла 160 ± 10 мВт, в линии 546 нм – 120 ± 10 мВт, оптический диаметр исследованных образцов составлял $10 \div 15$ мм. В спектре поглощения аддитивно окрашенных кристаллов CaF_2 и CaF_2:Na с концентрацией натрия $4{,}9\times10^{17}$ см$^{-3}$ наблюдается характерное поглощение *N*-центров (максимумы основных полос поглощения при 553 нм и 382 нм), присутствуют также *M*- и *R*-центры[6]. Не исключено наличие *F*-центров. С последними центрами связана полоса поглощения 376 нм, перекрывающаяся с коротковолновыми полосами *M*-, *R*- и *N*-центров; это перекрывание делает затруднительной достоверную идентификацию *F*-центров. Наблюдается также незначительное поглощение квазиколлоидных центров в области длин волн $600 \div 1000$ нм. Освещение в ультрафиолетовой области спектра, $300 \div 400$ нм, при комнатной температуре приводит к разрушению простых центров и к увеличению концентрации высоко-агрегированных центров, которые в небольшом количестве присутствуют в аддитивно окрашенном кристалле (рис. 4.2).

---

[6] *M*-центры имеют полосы поглощения с максимумами 521 нм, 366 нм. Для *R*-центров наиболее изучена имеющая фононную структуру (при гелиевой температуре) полоса с максимумом 675 нм. По спектрам возбуждения люминесценции для этих центров идентифицированы также полосы поглощения с максимумами 530 нм, 420 нм и 370 нм.

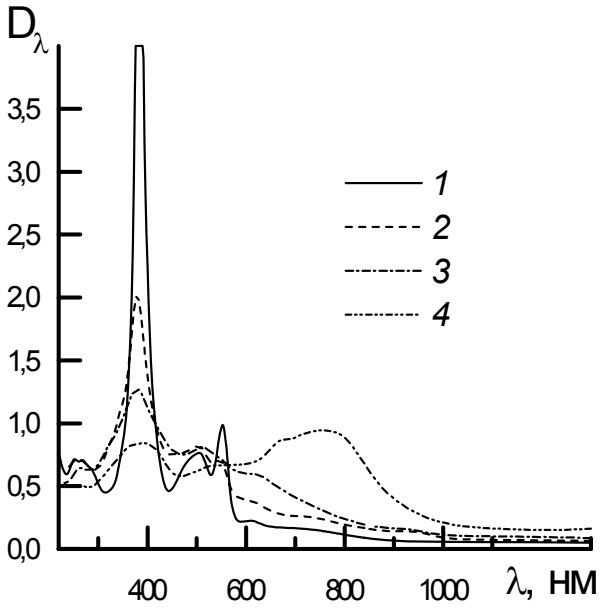


Рис. 4.2. Спектры поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$) после аддитивного окрашивания (*1*) и последующего облучения при *T* = 20°C излучением с длиной волны 365 нм в течение 15 минут (*2*), 75 минут (*3*) и 480 минут (*4*).

Рис. 4.3 иллюстрирует отмеченную выше закономерность – фоторазрушение простых центров в кристалле CaF_2:Na ультрафиолетовым излучением при в диапазоне температур 50 ÷ 110°C приводит, в конечном счете, к образованию длинноволновых квазиколлоидных центров. Их возникновение сопровождается практически полным разрушением простых центров окраски. При увеличении экспозиции ультрафиолетового излучения разрушение простых центров сопровождается сначала образованием коллоидных центров, которые затем трансформируются во все более длинноволновые квазиколлоидные центры вплоть до возникновения центров с полосой поглощения примерно 3,5 мкм. При нагревании кристаллов с такими центрами преобразование последних происходит “в обратном направлении”: при увеличении температуры отжига полосы квазиколлоидных центров смещаются в более коротковолновую область спектра, далее образуются коллоидные и, наконец, простые центры. Подобное преобразование в ходе изохронного отжига показано на рис. 4.4 на примере кристалла CaF_2:Li[7]; в кристалле CaF_2:Na оно происходит точно таким же образом.

[7] В использованном диапазоне температур это преобразование заканчивается возникновением коллоидных центров окраски; их превращение в простые центры происходит при более высокой температуре.

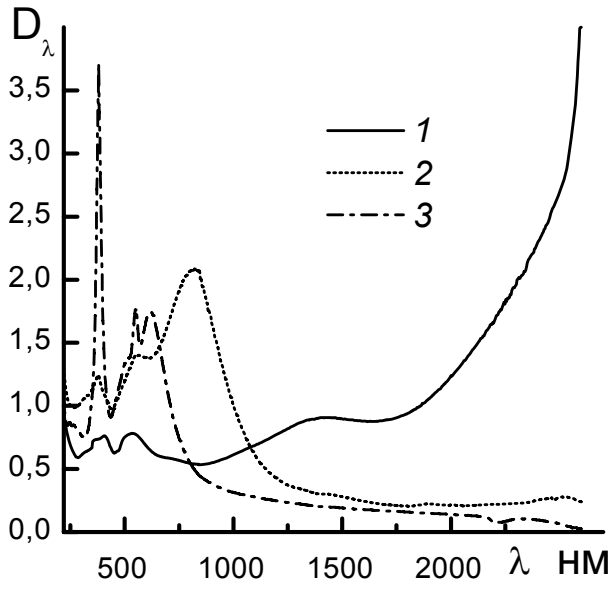


Рис. 4.3. Термопревращения квазиколлоидных центров окраски, образованных в результате облучения аддитивно окрашенного кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$) излучением с длиной волны 365 нм при T = 85°C (*1*), после отжига в течение 30 минут при T = 205°C (*2*) и T = 495°C (*3*).

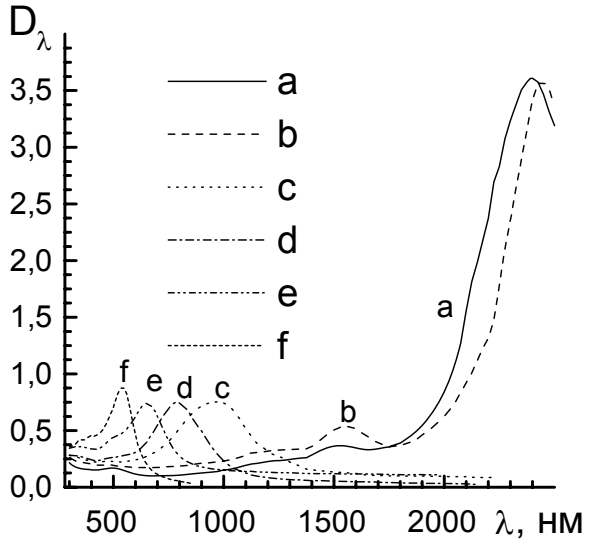


Рис. 4.4. Спектр поглощения кристалла CaF_2:Li с длинноволновыми квазиколлоидными центрами (a) при последовательном отжиге в течение 30 минут при T = 110°C (b), 150°C (c), 180°C (d), 220°C (e) и 310°C (f). Полоса (f) соответствует коллоидным центрам.

Как видно из рис. 4.4, в результате отжига в течение 30 мин. при T = 310°С происходит полная трансформация центров окраски в коллоиды. Следует заметить, что процесс преобразования центров имеет динамический характер и его результат зависит не только от температуры, но и от времени отжига, интенсивности окраски, а также от типа и концентрации примесей. В конкретных условиях эксперимента, результаты которого показаны на рис. 4.4 (интенсивность окраски, примесный состав, время прокалки), равновесной конфигурацией введенных в кристалл дефектов являются коллоиды. Дальнейшее повышение температуры при сохранении указанных условий приводит к постепенному разрушению коллоидов и к образованию простых центров, при этом состояние кристалла возвращается (хотя и не полностью) к исходному, каким оно было после окрашивания. Эта стадия показана на рис. 4.5.

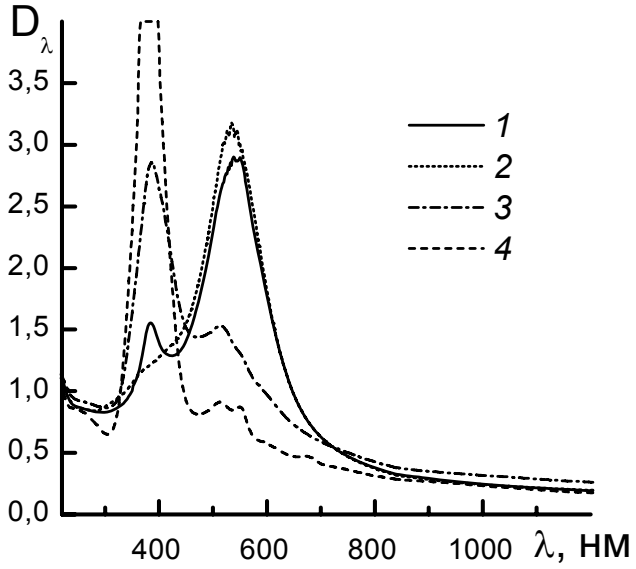


Рис. 4.5. Спектр поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$), содержащего преимущественно простые центры (*4*) после облучения излучением с длиной волны 365 нм в течение 10 минут (*1*) и 190 минут (*2*), а также спектры кристалла, первоначально находившегося в состоянии (*2*), после облучения при T = 205°С излучением с длиной волны 546 нм в течение 60 минут (*3*) и 180 минут (*4*).

На рис. 4.5 показано также изменение спектра поглощения облученного ультрафиолетом кристалла при отжиге в диапазоне температур 200 ÷ 495°С. При увеличении температуры отжига в этом диапазоне наблюдается разрушение одних и возникновение других квазиколлоидных центров, которое проявляется в сдвиге полос их поглощения в коротковолновую область спектра. При дальнейшем

повышении температуры возникают коллоидные центры. Параллельно увеличивается концентрация простых центров окраски. Как ясно из изложенного выше, коллоидные центры обладают высокой термостойкостью.

Большая концентрация коллоидных центров может быть получена не только за счет разрушения квазиколлоидных центров при достаточно высокой температуре (рис. 4.3), но и в результате ультрафиолетового облучения кристалла с простыми центрами в температурном диапазоне 170 ÷ 230°C (рис. 4.5).

При комнатной температуре высоко-агрегированные центры фотохимически устойчивы как при освещении в их полосах поглощения, так и под действием ультрафиолетового облучения. Термостойкость коллоидных центров существенно уменьшается при их освещении в полосах поглощения при повышенной температуре (более 90°C); чем выше температура, тем больше скорость фотохимического разрушения этих центров. Образующиеся при разрушении коллоидных центров простые центры могут быть переведены ультрафиолетовым излучением в квазиколлоидное (при T = 50 ÷ 110°C) или коллоидное (при T = 170 ÷ 230°C) состояние. На рис. 4.5 показано циклическое превращение коллоидных центров в простые центры (преимущественно в F-центры) под действием излучения видимого диапазона спектра и обратное превращение под действием ультрафиолетового излучения при T = 205°C. Таким образом, фототермохимические превращения простых и высоко-агрегированных центров в диапазоне температур ниже 230°C обратимы.

Как полнота индуцированного подсветкой в полосе поглощения коллоидных центров разрушения этих центров, так и состав образующихся при этом простых центров, зависят от длины волны актиничного излучения. Как видно из сравнения рис. 4.5, 4.6, под действием излучения с длиной волны 578 нм образуется существенно большее количество M- и N-центров, нежели под действием света с длиной волны 546 нм; в последнем случае при разрушении коллоидов образуются преимущественно F-центры. Степень превращения коллоидных в простые центры в этом случае меньше, нежели под воздействием излучения 578 нм. В соответствии с отмеченным выше, при температурах порядка 200°C в ходе любых фотопреобразований не образуются квазиколлоидные центры.

Номенклатура центров окраски, образующихся при аддитивном окрашивании чистых кристаллов CaF_2 и процессы и преобразования, в целом, идентичны тому, что наблюдается в кристаллах, легированных щелочными примесями с той разницей, что в них не образуются квазиколлоидные центры с длиной волны, большей ~ 2 мкм (рис. 4.7; ср. рис. 4.3). Этот вывод находится в соответствии с результатами работ

[3,35,36]. В целом, фототермохимические реакции в этих кристаллах протекают таким же образом, как и в кристаллах CaF_2:Na, CaF_2:Li с малым содержанием щелочной примеси. Вместе с тем присутствие щелочных примесей облегчает процессы преобразования центров, поскольку их

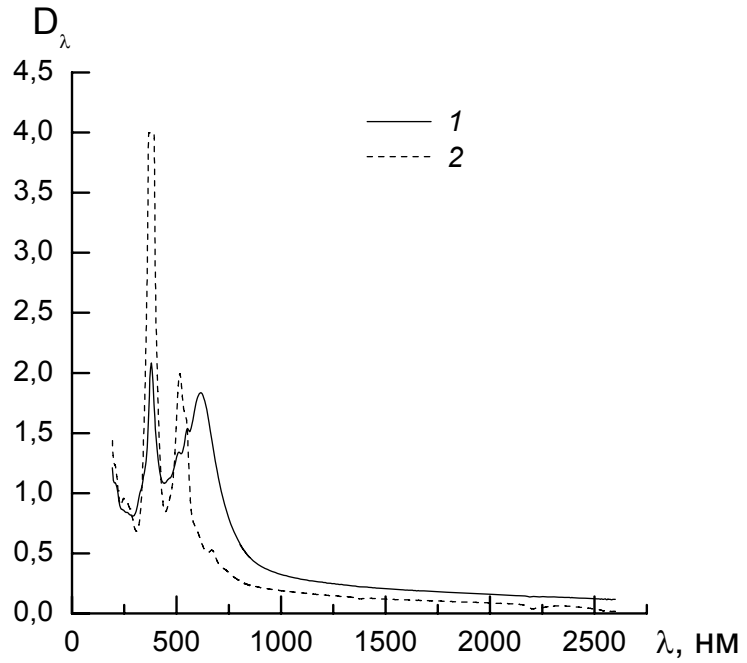


Рис. 4.6. Спектр поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$), содержащего преимущественно коллоидные центры (*1*), и спектр того же кристалла после облучения светом с длиной волны 578 нм в течение 60 минут при 200°С (*2*).

внедрение в кристалл сопровождается образованием дополнительного – по отношению к введеному при окрашивании – числу вакансий. Соответственно эти кристаллы обладают большей чувствительностью по отношению к ультрафиолетовому излучению.

В спектре поглощения аддитивно окрашенных кристаллов с концентрацией натрия 3,8×10^{18} см$^{-3}$ и 3,8×10^{19} см$^{-3}$ в основном представлены коллоидные центры. В спектре последнего образца наблюдается также неидентифицированная полоса в области поглощения *F*-центров. Значительная полуширина этой полосы свидетельствует о том, что она также принадлежит высоко-агрегированным центрам. При ультрафиолетовом облучении кристаллов в диапазоне температур 290 ÷ 390°С высоко-агрегированные центры превращаются в возмущенные M_A^+- и R_A^+-центры; с ними связаны полосы поглощения 605 нм, 380 нм и 320 нм

(M_A^+-центры), 330 нм и 490 нм (R_A^+-центры). Эта трансформация показана на рис. 4.8 и 4.9.

В процессе аддитивного окрашивания кристаллов CaF_2 в них вводятся анионные вакансии с электронами, т.е. *F*-центры, которые диффундируют вглубь кристалла и, взаимодействуя друг с другом, образуют другие простые, а также высоко-агрегированные центры окраски. Статистический вес центра тем больше, чем проще его структура. При сравнительно высокой температуре, при которой производится аддитивное окрашивание кристаллов фторида кальция, 720 ÷ 850°С, в них реализуются преимущественно *F*-центры, заметная часть которых находится в ионизованном состоянии (анионная вакансия и электрон в зоне проводимости). Для получения образца, в котором содержатся

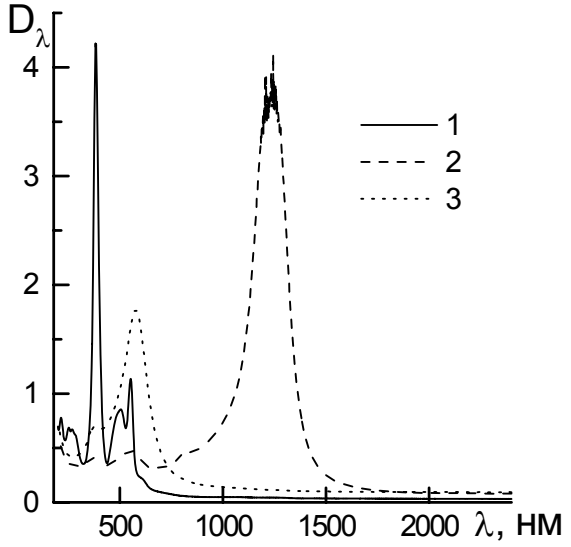


Рис. 4.7. Спектр поглощения номинально чистого кристалла CaF_2, после аддитивного окрашивания (1), последующего облучения при *T* = 100°С излучением с длиной волны 365 нм в течение 60 минут (2) и отжига при 202°С в течение 64 минут (3).

в основном эти центры, его толщина должна составлять доли миллиметра, что позволяет достаточно быстро охладить («закалить») его. В сравнительно медленно охлаждаемом образце CaF_2:Na толщиной несколько миллиметров неизбежны процессы агрегации центров окраски – в нем образуются *M*-, *R*- и *N*-, а также высоко-агрегированные центры. Именно такие образцы исследовались в настоящей работе. Соотношение простых и высоко-агрегированных центров, при прочих равных условиях, зависит от концентрации щелочной примеси: чем она выше, тем больше концентрация последних. Причиной этого является наличие в таких

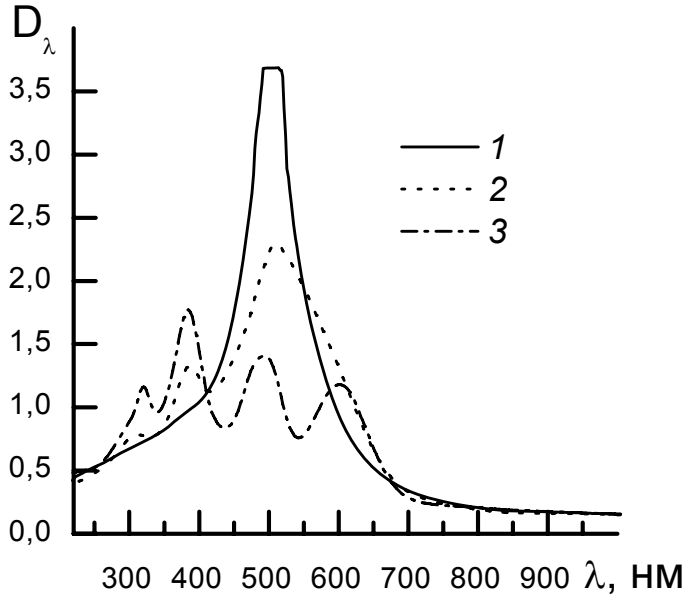


Рис. 4.8. Спектры поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 3.8×10^{18} см$^{-3}$) после аддитивного окрашивания (*1*) и последующего облучения при *T* = 95°C излучением с длиной волны 365 нм в течение 5 минут (*2*) и 360 минут (*3*).

кристаллах большой концентрации вакансий, компенсирующих заряд щелочной примеси. Обладая высокой подвижностью, вакансии способствуют процессу агрегации центров окраски.

Освещение нелегированных кристаллов или кристаллов с малой концентрацией щелочной примеси в ультрафиолетовой области спектра, разрушающее все простые центры окраски, при повышенной температуре приводит к формированию высоко-агрегированных центров, устойчивых при данной температуре. Механизм этой трансформации заключается в том, что облучение кристалла фотоионизует простой центр, и это стимулирует отщепление от него вакансии (или ее образование, если это *F*-центр).

При температуре, превышающей комнатную температуру, вакансии коагулируют и, захватывая электроны, образуют высоко-агрегированные центры. Для кристалла CaF_2:Na, подвергнутого действию ультрафиолетового излучения при *T* = 20°C, таковыми являются преимущественно «коротковолновые», а при *T* = 80°C – “длинноволновые” квазиколлоидные центры окраски (соответственно рис. 4.2 и рис. 4.3), в то время как облучение при *T* = 200°C приводит к образованию коллоидных центров (рис. 4.5).

Аналогичное освещение аддитивно окрашенных кристаллов с относительно большой концентрацией щелочной примеси, напротив, разрушает коллоидные центры и способствует образованию возмущенных

простых центров окраски (рис. 4.8 и 4.9). Причиной этого является захват на примеси вакансий, образующихся при фотоионизации высоко-агрегированных центров. Можно предположить, что этот процесс стимулирован высоким сродством к электрону примесно-вакансионных комплексов и возмущенных M_A^+- и R_A^{2+}-центров. По-видимому, критичной для перехода от слабо- к сильно-концентрированным образцам является концентрация примеси, равная концентрации вводимых при аддитивном окрашивании *F*-центров.

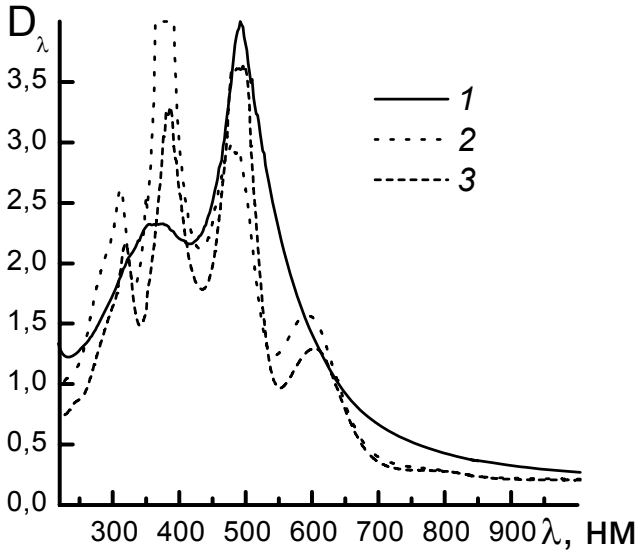


Рис. 4.9. Спектры поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 3.8×10^{19} см$^{-3}$) после аддитивного окрашивания (*1*) и последующего облучения при *T* = 95°C излучением с длиной волны 365 нм в течение 40 минут (*2*) и 360 минут (*3*).

Температурная зависимость фотостойкости коллоидных центров (рис. 4.5) показывает, что отщепление вакансии от коллоидного центра после его фотоионизации связано с преодолением энергетического барьера. То же самое справедливо и для квазиколлоидного центра. При комнатной температуре высоко-агрегированные центры устойчивы по отношению к излучению видимого и ультрафиолетового диапазонов спектра.

Таким образом, характер термо- и фототермохимических процессов преобразования центров окраски в кристаллах фторида кальция с примесями щелочных металлов определяется двумя связанными с примесью факторами – наличием анионных вакансий, компенсирующих ее заряд, и большим сродством к электрону примесно-вакансионных комплексов и возмущенных центров окраски. Первый из этих факторов благоприятствует формированию высоко-агрегированных центров

окраски, второй, напротив, стабилизирует простые центры. Конкуренция этих двух факторов, зависящих от концентрации примеси, определяет соотношение простых – высоко-агрегированных центров окраски при аддитивном окрашивании кристаллов с малым/большим содержанием примеси. Она же определяет и процессы преобразования центров при воздействии на аддитивно окрашенные кристаллы тепла и света.

§ 4.3. Механизмы записи и считывания голограмм в кристаллах фторида кальция

Как показано в предыдущем разделе, фотохромия кристаллов CaF_2:Na обусловлена процессами фотоиндуцированного преобразования центров окраски. Характер этих процессов зависит от концентрации примеси. В аддитивно окрашенных кристаллах, содержащих сравнительно малую концентрацию Na, $N_{Na} = 10^{17} \div 10^{18}$ см$^{-3}$, присутствуют преимущественно простые *N-, M-, R-* и, возможно, *F*-центры. При нагревании кристаллов и их освещении в коротковолновых полосах поглощения этих центров, лежащих в ультрафиолетовой области спектра, происходит агрегация центров окраски, имеющая следствием образование высоко-агрегированных квазиколлоидных (в диапазоне температур $T = 80 \div 150$°C) и коллоидных (при температуре порядка 200°C) центров окраски. В этом разделе рассмотрены процессы формирования и стирания голограмм, записанных в аддитивно окрашенных кристаллах CaF_2 и кристаллах CaF_2:Na с концентрацией натрия $4{,}9\times10^{17}$ см$^{-3}$ [123]. Параметры процесса окрашивания были выбраны таким образом, чтобы обеспечить равновесный характер процесса и осуществлять равномерное окрашивание образцов с типичными размерами 1×1×1 см.

Для записи голограмм использовались фототермохимическая реакция превращения простых центров окраски в высоко-агрегированные центры, протекающая под действием ультрафиолетового излучения из области длин волн 300 ÷ 400 нм в диапазоне температур 80 ÷ 230°C.

При записи были использованы гелий-кадмиевый и аргоновый лазеры с длиной волн генерации 325 нм и 364 нм и мощностью 2 ÷ 5 мВт и 14 мВт соответственно. Измерение дифракционной эффективности голограмм производилось при их считывании с помощью гелий-неонового лазера (633 нм, 15 мВт).

При записи голограмм кристалл помещался в нагревательный элемент. Запись голограмм производилась в двух температурных режимах: при $T = 80 \div 120$°C и 200 ÷ 230°C. Как отмечено выше, при освещении ультрафиолетовым излучением при $T = 80 \div 120$°C в кристалле возникают

квазиколлоидные центры. Они имеют широкие полосы поглощения с максимумами в инфракрасной области спектра. Пример спектра кристалла с голограммой, записанной в этом температурном диапазоне, приведен на рис. 4.10. На том же рисунке показан спектр поглощения этого образца до записи голограммы. В ходе записи голограммы простые центры окраски практически полностью разрушаются. Широкие полосы в видимой области спектра в кристалле с голограммой принадлежат нефотохромным центрам. Такие полосы всегда, с большей или меньшей интенсивностью, присутствуют в спектрах аддитивно окрашенных кристаллов флюорита и, по-видимому, связаны с ростовыми дефектами кристаллов, например, с дефектами, проявляющимися после аддитивного окрашивания.

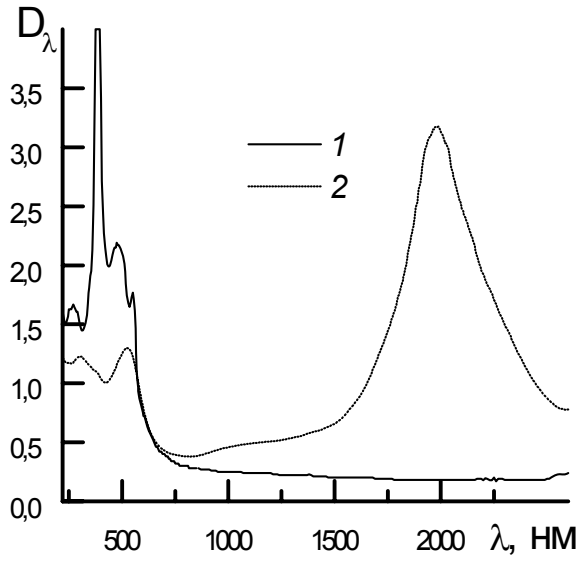


Рис. 4.10. Спектры поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$) после аддитивного окрашивания при T = 84°C (*1*) и после записи в окрашенном кристалле голограммы (*2*). Длина волны записывающего лазера 325 нм.

При отжиге кристалла с записанной в нем голограммой в диапазоне температур T = 150 ÷ 250°C наблюдается трансформация спектра поглощения, состоящая в смещении полос поглощения квазиколлоидных центров в коротковолновую область спектра при увеличении температуры отжига. При T > 230°C в спектре представлены преимущественно коллоидные центры с широкой полосой поглощения, имеющей максимум в диапазоне длин волн 550 ÷ 650 нм (рис. 4.11).

В процессе индуцированного температурой превращения квазиколлоидных в коллоидные центрах в кристаллах с записанными в них голограммами проявляется ряд квазиколлоидных центров (рис. 4.12). Присутствие целого набора квазиколлоидных центров в кристалле с голограммой – в отличие от однородно экспонированных кристаллов –

объясняется тем, что в нем неизбежно реализуется широкий диапазон экспозиций, соответствующих различным участкам интерференционной картины. Все эти центры в процессе отжига кристалла с голограммой превращаются в коллоидные центры.

Этот процесс сопровождается заметным увеличением дифракционной эффективности голограммы (рис. 4.13). Поскольку в таких образцах присутствуют преимущественно центры одного типа – коллоидные центры, записываемая в них голограмма, очевидно, обусловлена пространственной модуляцией концентрации этих центров.

В спектре поглощения кристалла с голограммой, записанной при $T \sim 200°C$, также представлена преимущественно полоса коллоидных центров (рис. 4.14). Следует отметить, что, в отличие от более длинноволновых квазиколлоидных центров, УФ-излучение воздействует на коллоидные центры (коротковолновый край полосы поглощения этих центров простирается в УФ область спектра), разрушая их, поэтому в спектрах голограмм, записанных при $T = 200°C$, присутствуют, хотя и со сравнительно малой интенсивностью полосы простых центров.

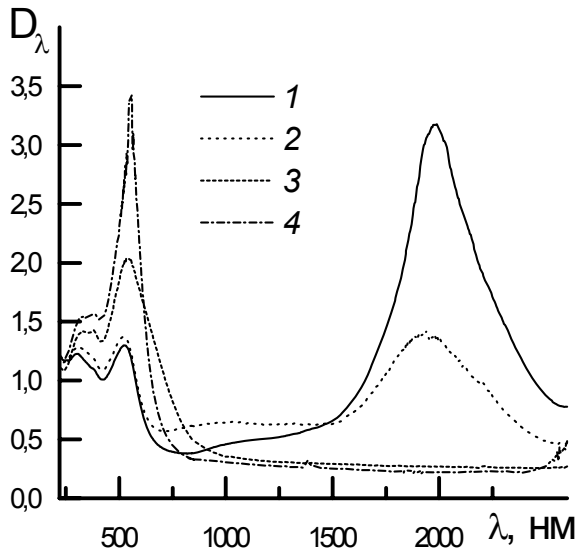


Рис. 4.11. Изменение спектра поглощения того же кристалла CaF_2:Na, что и на рис. 4.10, с голограммой, записанной при $T = 84°C$ (*1*), при отжиге в течение 60 минут при $T = 124°C$ (*2*), 185°C (*3*) и 244°C (*4*). Длина волны записывающего лазера 325 нм.

Дифракционная эффективность голограмм на коллоидных центрах, полученных путем отжига, составляет несколько процентов, для голограмм, в которых эти центры создавались за счет высокой температуры при записи, эта величина достигает 15%.

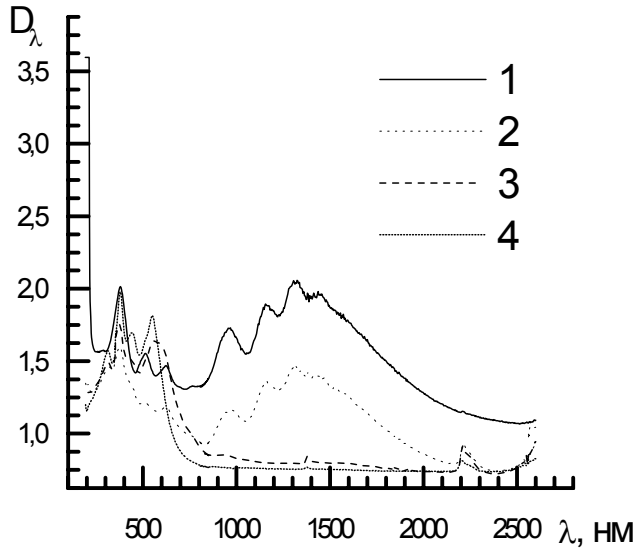


Рис. 4.12. Изменение спектра поглощения другого образца кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$), с голограммой, записанной при T = 90°C (*1*), при отжиге в течение 60 минут при T = 124°C (*2*), 185°C (*3*) и 244°C (*4*). Длина волны записывающего лазера 325 нм.

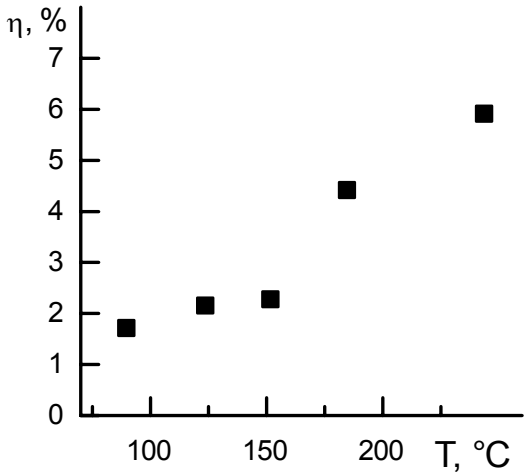


Рис. 4.13. Изменение дифракционной эффективности (η) кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$) с голограммой, записанной при T = 90°C, при последующем отжиге в течение 60 минут вплоть до T = 245°C. Длина волны записывающего лазера 325 нм.

Стирание голограмм, записанных по обеим реакциям, осуществлялось нагревом образцов до температур 300 ÷ 500°C. При этом спектр отожженного кристалла содержит полосы поглощения как простых,

так и высоко-агрегированных центров. При освещении кристалла светом широкого спектрального состава стирание голограммы может быть осуществлено при температуре порядка 200°С.

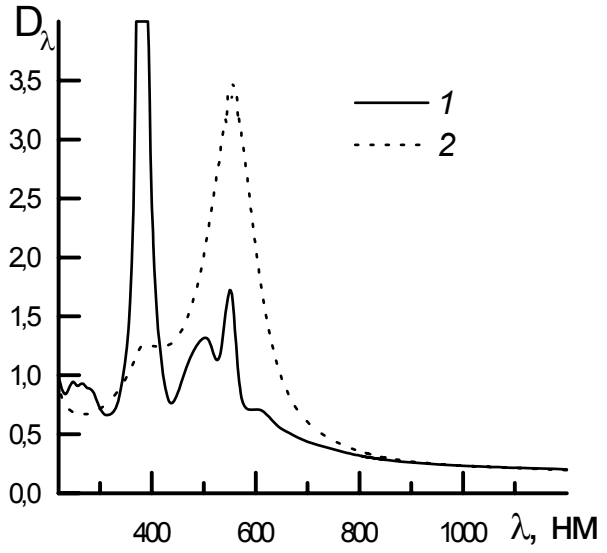


Рис. 4.14. Спектры поглощения кристалла CaF_2:Na (N_{Na} = 4.9×10^{17} см$^{-3}$) после аддитивного окрашивания (*1*) и после записи в окрашенном кристалле голограммы (*2*). Запись производилась при *T* = 200°С. Длина волны записывающего лазера 364 нм.

Малая концентрация простых центров окраски в голограммах, записанных при *T* ~ 200°С, показывает, что формирующее дифракционную решетку изменение оптических постоянных образуется за счет пространственной модуляции концентрации коллоидных центров. Следует заметить, что неидеальное выравнивание интенсивностей интерферирующих пучков, незначительное смещение интерференционной картины по толщине кристалла вследствие изменения оптических постоянных в процессе записи голограммы, наличие рассеивающих центров – все это приводит к тому, что при записи голограммы проэкспонированным, хотя и не в равной степени, оказывается весь объем кристалла. При освещении ультрафиолетовым светом происходит агрегатизация центров окраски. При указанной выше температуре этот процесс имеет следствием образование коллоидных центров. Характер спектра поглощения кристалла с записанной в нем голограммой показывает, что даже в узлах интерференционной картины экспозиция достаточна для почти полного преобразования простых центров окраски в коллоидные центры. Пространственная модуляция концентрации этих центров свидетельствует о том, что в процессе записи голограммы в

кристалле имеет место процесс стимулированной излучением диффузии, в ходе которой коллоидные центры диффундируют из пучностей в узлы интерференционной решетки. Как показано в разделе 2 этой главы, преобразование центров окраски в кристаллах фторида кальция обусловлено движением вакансий, образующихся при фотоионизации центра. При температуре записи голограммы их подвижность весьма велика. Таким образом, диффундируют не сами коллоиды, а отщепляющиеся от них анионные вакансии.

Как отмечено в главе 2, высоко-агрегированные центры наблюдались и в щелочно-галоидных кристаллах. В работах [124–130] кристаллы с такими центрами использовались для записи голограмм, характеризуемых высокой термической стойкостью. Было показано, что при достаточно высокой температуре записи пространственная модуляция коэффициентов поглощения и преломления в кристаллах KCl и KBr обусловлена лишь этими центрами.

Следует отметить, что в щелочно-галоидных кристаллах полосы поглощения высоко-агрегированных центров располагаются в узком - по сравнению с кристаллами со структурой флюорита (см. главу 2) - спектральном интервале; для кристалла KCl, например, этот интервал составляет ~ 700 ÷ 750 нм (*X*-полоса, возникающая в результате освещения кристаллов с *F*-центрами при $T > 150°C$). В работе [130] коротковолновое смещение *X*-полосы при увеличении температуры связывается с увеличением числа вакансий в центре. Так же как и во фториде кальция, самая коротковолновая и наиболее узкая полоса приписывается коллоидным частицам.

В том случае если для записи голограмм в щелочно-галоидных кристаллах используется процесс преобразования «простые → квазиколлоидные центры», в спектрах поглощения кристаллов с голограммами представлены с соизмеримыми интенсивностями полосы, принадлежащие центрам обоего типа. Это означает, что указанное превращение происходит в пучностях интерференционной картины, т.е. запись носит локальный характер. Подобная ситуация реализуется для кристаллов KCl, KBr в диапазоне температур 150 ÷ 200°C. Дифракционная эффективность таких голограмм не превышает нескольких процентов.

При температурах 250 ÷ 280°C для кристаллов KCl облучение в полосах поглощения простых центров приводит к образованию коллоидных центров. Механизм записи голограмм, формирующихся в таких условиях, кардинально отличается от механизма фотохромных преобразований в большинстве других фоточувствительных материалов. Он включает в себя как локальные процессы фотопреобразования «простые → высоко-агрегированные центры окраски», так и нелокальные

процессы фотостимулированной диффузии электронов и анионных вакансий, приводящие к перераспределению высоко-агрегированных центров.

Протекание диффузионных процессов при «высокотемпературной» записи голограмм в значительной степени определяется пространственной частотой записываемой интерференционной картины.

Кинетика формирования дифракционной решетки при таких условиях записи исследована в работах [129, 130] На первом (локальном) этапе записи происходит превращение простых в высоко-агрегированные центры в пучностях интерференционной картины. На первом этапе в спектре поглощения присутствуют в соизмеримой интенсивности полосы как простых, так и высоко-агрегированных центров. На втором (тоже локальном) этапе из-за наличия рассеянного света такое превращение происходит и в узлах интерференционной картины, при этом дифракционная эффективность голограммы с увеличением экспозиции уменьшается. На третьем (нелокальном) этапе высоко-агрегированные центры перераспределяются по кристаллу – они покидают пучности и концентрируются в узлах интерференционной картины; таким образом, по принятой в фотографии терминологии, в этих кристаллах осуществляется позитивная запись. Дифракционная эффективность при этом возрастает с экспозицией. Очевидно, приведенное разделение на этапы записи условно, тем не менее, оно отражает ее характерные особенности, что иллюстрирует рис. 4.15, на котором для высоких пространственных частот отчетливо проявляются все три указанные стадии.

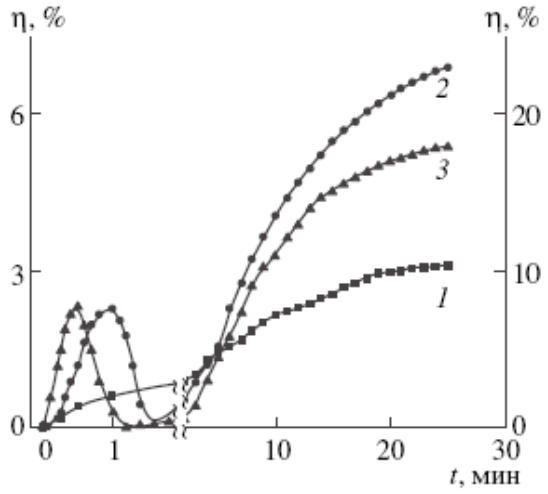


Рис. 4.15. Зависимость относительной дифракционной эффективности голограмм, записанных в выращенном на воздухе кристалле KCl, от времени записи при пространственной частоте дифракционной решетки 50 лин/мм (*1*), 200 лин/мм (*2*) и 300 лин/мм (*3*). Температура записи 250°С.

Концентрация высоко-агрегированных центров в узлах интерференционной картины обуславливает сдвиг дифракционной решетки по фазе на угол π относительно интерференционного поля, т.е. (используя фотографическую терминологию) позитивный характер записи. Наличие подобного сдвига было непосредственно продемонстрировано для кристаллов KCl и KBr методом регистрации на одном приемнике двух прошедших через кристалл записывающих пучков, при модуляции фазы одного из них.

Диффузионно-дрейфовый механизм перераспределения высоко-агрегированных центров в процессе записи голограмм, принятый для щелочно-галоидных кристаллов, заключается в следующем. В пучностях интерференционной картины происходит фотоионизация высоко-агрегированных центров, следствием которой является отщепление от них анионных вакансий, диффундирующих по направлению к узлам.

Дрейфовая компонента их движения обусловлена захватом электронов, диффундирующих по зоне проводимости и захватываемых на глубокие ловушки в узлах интерференционной картины. Возникающее при этом электрическое поле стимулирует дрейф анионных вакансий по направлению к узлам, в которых происходит формирование устойчивых при температуре записи высоко-агрегированных (коллоидных) центров. Роль глубоких ловушек подтверждается тем, что позитивная запись реализуется на кристаллах KCl, выращенных на воздухе, и отсутствует в кристаллах, выращенных в вакууме; в данном случае упомянутые ловушки связаны с кислородом. В кристаллах KBr такая запись реализуется при легировании хлоридом меди.

Аналогичный механизм действует и в фторидах щелочно-земельных металлов: диффузии анионных вакансий по направлению к узлам интерференционной картины благоприятствует, помимо играющей определяющую роль в этом процессе дрейфовой компоненты[8], более высокий темп фотоионизации коллоидных центров в пучностях (коротковолновый край полосы этих центров простирается в УФ-область) и эффективное разрушение в пучностях простых центров, «тормозящих» движение анионных вакансий.

Следует отметить определенные различия в процессах записи голограмм в кристаллах обеих классов. Так, при «низкотемпературной» (T = 150 ÷ 200°C) записи в щелочно-галоидных кристаллах реализуется локальный механизм, при котором в узлах интерференционной картины остаются F-центры, в то время как в кристаллах CaF_2 запись, связанная с

[8] Роль этой компоненты была экспериментально подтверждена и для фторида кальция (см. ниже).

образованием квазиколлоидных центров (T = 70 ÷ 150°C), сопровождается полным разрушением простых центров, т.е. носит нелокальный характер.

Обратный процесс термостимулированной диффузии вакансий по направлению к пучностям ограничивает достижимый контраст дифракционной решетки.

Стирание голограмм, записанных в кристаллах CaF_2 с коллоидными центрами, осуществлялось нагреванием кристалла в темноте до температуры 300 ÷ 500°C. В этом диапазоне температур анионные вакансии во фториде кальция достаточно эффективно коагулируют, образуя, наряду с простыми, высоко-агрегированные центры окраски, однако, ввиду выравнивания их концентрации по объему кристалла, дифракционная картина оказывается стертой. Освещение кристалла ускоряет этот процесс.

§ 4.4. Характеристики голографических сред на основе кристаллов фторида кальция

В данном разделе приведены свойства и характеристики голограмм, записанных на образцах при $T \sim 200$°C [131].

Для записи голограмм использовались плоскопараллельные диски толщиной от 2 мм до 6 мм и диаметром 15 мм, вырезанные из аддитивно окрашенного кристалла CaF_2:Na с концентрацией натрия $4{,}9\times10^{17}$ см$^{-3}$. При записи образец находился в печке с кварцевыми окнами, в которой поддерживалась температура 200 ± 2°C.

Запись пропускающих голограмм производилась излучением гелий-кадмиевого лазера (длина волны излучения 325 нм, мощность 5 мВт, диаметр пучка 4 мм) или аргонового лазера (длина волны излучения 364 нм, мощность 14 мВт, диаметр пучка 6 мм). Запись голограмм производилась по симметричной схеме пучками равной интенсивности. Коллимация нерасщепленного лазерного пучка обеспечивала плоский фронт интерферирующих пучков. Определение характеристик голограмм производилось при комнатной температуре с помощью расширенного телескопической схемой пучка гелий-неонового лазера (633 нм, 15 мВт) и неодимового лазера (1064 нм и 532 нм – вторая гармоника).

Для измерения угловой зависимости дифракции и пропускания использовался вращающийся столик с шаговым двигателем; один шаг развертки соответствовал повороту на 3,6 угловых секунды.

В кристаллах были записаны объемные голографические решетки с пространственной частотой 2500 мм$^{-1}$. Запись производилась лазерными пучками с длиной волны 325 нм, сходящимися в воздухе под углом 46°.

Сведение лучей в расположенном в нагревателе образце под бóльшими углами было невозможно.

Для изучения угловой селективности голографические решетки с пространственным периодом Λ = 1,8 мкм были записаны в кристалле пучками с длиной волны 364 нм, сходящимися под углом 11,5º.

Характерной особенностью голограмм на коллоидных центрах, обусловленной диффузионным механизмом их формирования, является сильная нелинейность записи, проявляющаяся в наличии нескольких порядков дифракции.

Дифракция света гелий-неонового лазера наблюдалась при его падении на кристалл как под углом Брэгга, соответствующим пространственному периоду записанной интерференционной картины, так и под углами, приблизительно кратными углу Брэгга, с точностью до различий, вызванных небольшой асимметрией записи и, соответственно, расположения решетки в материале, относительно нормали к поверхности. Поскольку большая толщина материала не оставляет сомнения в объемности голограммы и, соответственно, брэгговском режиме дифракции, наличие нескольких ее порядков естественно связать с отклонением пространственного профиля оптических параметров (показателя преломления и коэффициента поглощения) голограммы от синусоидального распределения интенсивности света в регистрируемом интерференционном поле, т.е. с наличием пространственных гармоник показателя преломления и коэффициента поглощения, каждой из которых соответствует свой угол Брэгга. Всего наблюдалось 5 порядков дифракции с каждой стороны от нормали; интенсивность дифракции в 4-м и 5-м порядках невысока, а ее угловая зависимость невыразительна, поэтому для анализа свойств голограммы использовались только результаты измерения угловой селективности дифракции и пропускания в трех первых порядках (то есть всего 6 пар зависимостей интенсивности дифрагировавшего и прошедшего света от угла поворота кристалла). Угловые зависимости, полученные в окрестности первого угла Брэгга (соответствующего пространственному периоду зарегистрированной интерференционной картины), показаны на рис. 4.16.

Наличие заметного поглощения на длине волны считывания (α_{633} = 0,214 мм$^{-1}$) и форма угловой зависимости интенсивности прошедшего через голограмму света (см. рис. 4.16, 4.17) указывают на смешанный, амплитудно-фазовый характер голограммы.

Аналитические выражения, описывающие форму кривых угловой селективности пропускающих амплитудно-фазовых решеток и позволяющие определять зависимость дифракционной эффективности (η_d)

(4.1) и зависимость пропускания (η_t) от угла поворота голограммы θ (4.2), приведены в работе [132]:

$$\eta_d(\theta) = 2\exp\left(-\frac{2\alpha d}{\cos\theta}\right)\frac{k_1^2 + k_2^2}{z_0}\left\{ch\left[\frac{\sqrt{z_0}\,d\cos(\psi_0/2)}{\cos\theta}\right] - \cos\left[\frac{\sqrt{z_0}\,d\sin(\psi_0/2)}{\cos\theta}\right.\right. \quad (4.1)$$

$$\eta_i(\theta) = \frac{\exp\left(-\frac{2\alpha d}{\cos\theta}\right)}{z_0}\left\{\begin{array}{l} \frac{\vartheta^2 + z_0}{2}ch\left[\frac{\sqrt{z_0}\,d\cos(\psi_0/2)}{\cos\theta}\right] - \frac{\sqrt{z_0}\,d\sin(\psi_0/2)}{\cos\theta} \\ + \vartheta\sqrt{z_0}\sin(\psi_0/2)sh\left[\frac{\sqrt{z_0}\,d\cos(\psi_0/2)}{\cos\theta}\right] \\ - \vartheta\sqrt{z_0}\cos(\psi_0/2)\sin\left[\frac{\sqrt{z_0}\,d\sin(\psi_0/2)}{\cos\theta}\right] \end{array}\right\}, \quad (4.2)$$

где α – коэффициент поглощения кристалла, d – эффективная толщина голограммы, $\kappa_1 = \pi n_i/\lambda$ – вещественная часть постоянной взаимодействия, $\kappa_2 = \alpha_i/2$ – мнимая часть постоянной взаимодействия ($\kappa = \kappa_1 - i\kappa_2$), n_i – амплитуда пространственной модуляции показателя преломления кристалла, α_i – амплитуда пространственной модуляции коэффициента поглощения кристалла (индекс i обозначает номер гармоники, см. выше).

Параметры в формулах (4.1) и (4.2) описываются следующими выражениями:

$$z_0 = \left\{\left[\vartheta^2 + 4\left(k_1^2 - k_2^2\right)\right]^2 + \left(8k_1k_2\right)^2\right\}^{1/2},$$

$$\psi_0 = \arccos\left[-\frac{\vartheta^2 + 4\left(k_1^2 - k_2^2\right)}{z_0}\right],$$

$$\vartheta = \frac{4\pi n_0 \sin\theta_E}{\lambda}(\sin\theta - \sin\theta_E).$$

n_0 = 1,43 – средний показатель преломления кристалла, λ = 633 нм – длина волны считывающего излучения.

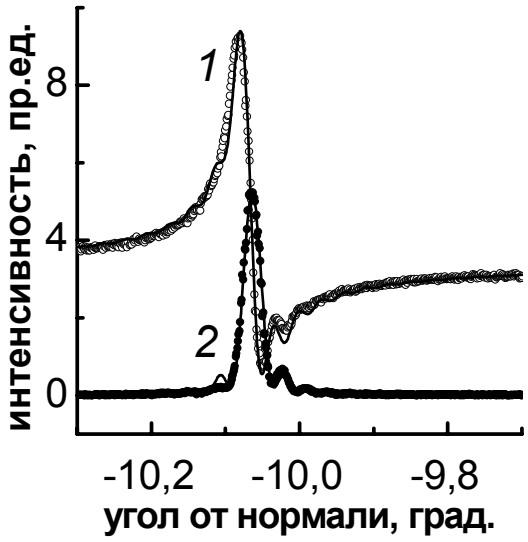


Рис. 4.16. Угловые зависимости интенсивности прошедшего (*1*) и дифрагировавшего (*2*) света He-Ne лазера на объемной фотоиндуцированной решетке в кристалле CaF_2:Na в области угла Брэгга. Точки – эксперимент, линии – результат оптимизации параметров формул (4.1) и (4.2).

Выражения (4.1) и (4.2) хорошо описывают экспериментальные результаты, пример чего приведен на рис. 4.16. С помощью процедуры подгонки были определены значения параметров среды, обеспечивающие наилучшее соответствие между экспериментальными результатами и аналитическими выражениями: амплитуды модуляции показателя преломления n_i, коэффициента поглощения α_i, а также эффективная толщина голограммы.

Определенная таким образом толщина голограммы (4,7 мм) несколько меньше полной толщины образца (5,8 мм). Приведенное значение эффективной толщины получено из результатов измерения в первом порядке дифракции. Уменьшение эффективной толщины голограммы в сравнении с толщиной кристалла связано либо с ослаблением записывающего УФ-излучения при его прохождении через кристалл, либо с неоднородностью интерференционного поля внутри кристалла в процессе записи голограммы.

Амплитуды гармоник модуляции оптических параметров кристалла, рассчитанные по угловым зависимостям селективности пропускания и дифракции в различных порядках, приведены в табл. 4.1. Поскольку индексы i = -1 и 1, -2 и 2, -3 и 3 попарно относятся к одним и тем же пространственным гармоникам решетки, соответствующие им амплитуды гармоник α_i и n_i совпадают с точностью до погрешностей процедуры

аппроксимации указанных зависимостей. При дальнейшем рассмотрении использованы обозначения $\tilde{n}_i = (n_i + n_{-i})/2$, $\tilde{\alpha} = (\alpha_I + \alpha_{-i})/2$:

$\tilde{n}_1 = (5{,}4 \pm 0{,}5)\times10^{-5}$, $\tilde{n}_2 = (4{,}3 \pm 0{,}3)\times10^{-5}$, $\tilde{n}_3 = (3{,}2 \pm 0{,}3)\times10^{-5}$;

$\tilde{\alpha}_1 = (0{,}42 \pm 0{,}02)$ мм$^{-1}$, $\tilde{\alpha}_2 = (0{,}32 \pm 0{,}01)$ мм$^{-1}$, $\tilde{\alpha}_3 = (0{,}27 \pm 0{,}01)$ мм$^{-1}$.

Подставляя в формулы (3.1) и (3.2) полученные значения амплитуды модуляции n_1 или α_1 и полагая при этом, соответственно, α_1 или n_1 равной нулю, можно определить фазовый и амплитудный вклады в дифракцию (рис. 4.17). Приведенные на рис. 4.17 результаты подтверждают амплитудно-фазо-

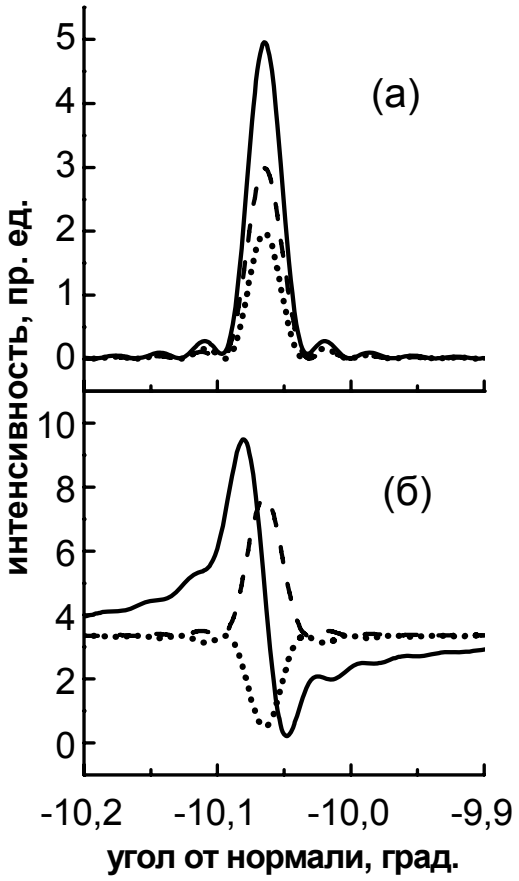


Рис. 4.17. Угловые зависимости дифракции (а) и пропускания (б) голограммы, записанной в кристалле CaF_2:Na: смешанная амплитудно-фазовая решетка (сплошная линия; эти кривые идентичны расчетным кривым, представленным на рис. 4.16), угловые зависимости чисто амплитудной (штриховая линия) и чисто фазовой (пунктирная линия) голограмм, реконструированных с помощью параметров формул (4.1) и (4.2).

вый, с преобладанием амплитудной части, характер голограммы. При том, что форма угловой зависимости дифракции примерно одинакова для фазовой и амплитудной решеток (рис. 4.17, *а*), угловые зависимости пропускания света голограммой для них разительно отличаются (рис. 4.17, *б*), что позволяет идентифицировать характер решетки по самой форме кривой.

Таблица 4.1. Амплитуды гармоник модуляции показателя преломления n_i и коэффициента поглощения α_i, полученные из анализа угловых селективностей дифракции и пропускания образца в различных порядках

i	Угол дифракции (в воздухе)	Амплитуды гармоник модуляции	
		$n_i \times 10^5$	α_i, мм$^{-1}$
-3	-31,34°	3,5 ± 0.1	0,31 ± 0.01
-2	-20,33°	4,5 ± 0.2	0,35 ± 0.01
-1	-10,07°	5,0 ± 0.1	0,41 ± 0.01
1	9,77°	5,2 ± 0.2	0,43 ± 0.01
2	19,00°	4,2 ± 0.2	0,29 ± 0.02
3	30,92°	3,0 ± 0.2	0,23 ± 0.02

Использование найденных значений амплитуд первых трех гармонических составляющих пространственной модуляции оптических параметров кристалла в голографической решетке как коэффициентов ряда Фурье дает возможность оценить пространственный профиль решетки:

$$\Delta C(x) = \sum_i (-1)^{i+1} C_i \cos(2\pi i x),$$

где $C = n$ или α (аналогичный метод был использован в работе [133] при исследовании диффузии в органическом стекле с помощью фотоиндуцированной несинусоидальной решетки). Подобно Фурье-разложению обрезанной синусоиды, фазы последовательных членов этого разложения меняются на π. Результат такого построения приведен на рис. 4.18. Из рисунка видно, что профили показателя преломления и коэффициента поглощения, полученные суммированием трех Фурье-компонент, практически совпадают, отражая распределение коллоидных центров окраски. Форма профиля сильно отличается от синусоидальной и приближается к “гребенке Дирака”, все гармонические компоненты которой имеют одинаковое значение. Такой пространственный профиль решетки является следствием фотоиндуцированной диффузии анионных вакансий, приводящей к почти полной ликвидации коллоидных центров в

областях пучностей интерференционной картины и к их концентрации в узких областях в окрестности ее узлов.

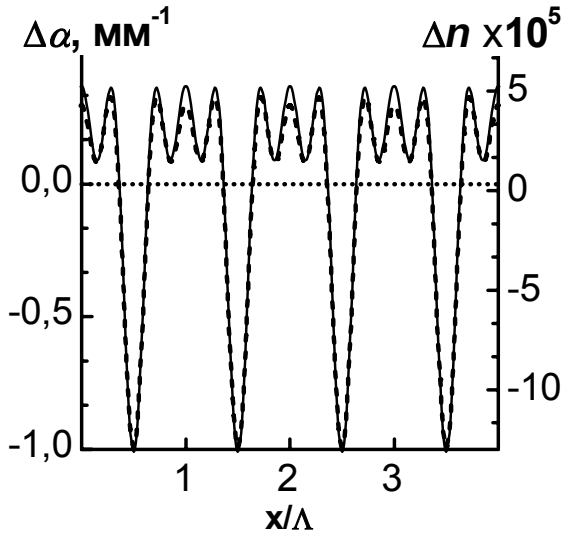


Рис. 4.18. Пространственные профили фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ (сплошная линия) и показателя преломления Δn (штриховая линия), восстановленные по первым трем пространственным гармоникам объемной голографической решетки.

Следует заметить, что степень нелинейности записи, приводящей к такому профилю, зависит как от степени аддитивного окрашивания образца, так и от экспозиции.

Другой особенностью, связанной с диффузионным механизмом записи голограмм, является практическая невозможность переэкспонировать голограмму. Увеличение экспозиции приводит к определенному перераспределению высоко-агрегированных центров между узлами и пучностями интерференционной картины, т.е. изменяет профиль модуляции оптических постоянных, но не приводит к стиранию голограммы. Дифракционные эффективности голограмм, записанных на одном и том же кристалле CaF_2 в течение нескольких минут и нескольких часов, различаются незначительно.

Дифракционная эффективность изучаемых голограмм зависит от ряда факторов – режима аддитивного окрашивания, определяющего величину фотохромного поглощения в образце, определяемого несовершенствами кристаллической решетки нефотохромного поглощения, ограничивающего пропускание кристалла при записи голограммы (и, в меньшей степени, при ее считывании), от условий записи (механической стабильности оптической схемы и конвекционных потоков). В наилучшем по этому параметру из исследованных нами образцов на длине волны 633 нм его значение было 15,6 ± 1,0%. Для того

же образца дифракционная эффективность на длине волны 1064 нм была 12,0 ± 2,0%, на длине волны 532 нм – 4,8 ± 1,0%.

Для проверки термической стабильности голограмм был проведен отжиг образца с голограммой в диапазоне температур 150 ÷ 350°С. Образец отжигался в течение 70 часов, далее при комнатной температуре измерялась дифракционная эффективность голограммы, после чего производился следующий цикл отжига/измерений. Результаты этого эксперимента представлены в табл. 4.2, из которой видно, что термоиндуцированное стирание голограммы начинается с температуры порядка 200°С. Незначительное, порядка 10%, увеличение дифракционной эффективности при нагреве образца до 150°С, вероятно, связано с тем, что в образце с голограммой, записанной при 200°С, наряду с коллоидными центрами – продуктом преобразования центров окраски при данной температуре, сохраняется некоторое количество квазиколлоидных центров, которые при указанном выше нагреве преобразуются в коллоидные центры, увеличивая содержание последних. При отжиге при 300°С голограмма становится почти ненаблюдаемой. Параллельно регистрировались спектры пропускания образцов с голограммой, заметное изменение спектра также происходило, начиная с $T = 200$°С. Очевидно, что при нормальных условиях эксплуатации голограмма в этом кристалле существует в течение практически неограниченного времени.

Таблица 4.2. Зависимость дифракционной эффективности от температуры отжига образца CaF_2:Na с записанной в нем голограммой

Температура отжига, °С	Дифракционная эффективность, %
Исходный образец	5,2 ± 0,1
150	5,62 ± 0,1
200	5,52 ± 0,1
250	3,82 ± 0,1
300	0,03 ± 0,01
350	-

Как отмечено выше, высокостабильные голограммы были записаны также на коллоидных центрах в щелочно-галоидных кристаллах; эти голограммы обладают бóльшей дифракционной эффективностью, нежели голограммы в кристаллах флюорита. Однако толщина этих образцов, по условиям их аддитивного окрашивания, не превышает 1 мм. Развитая нами техника аддитивного окрашивания кристаллов CaF_2 позволяет записывать голограммы значительной толщины, что существенно для ряда применений, в частности, для тех, которым посвящена следующая глава.

Для определения разрешающей способности по пропускающей схеме была записана голограмма с углом сведения лучей 108°, обеспечивающая получение отражательной голограммы в свете гелий-неонового лазера. Пространственная частота такой голограммы составляет ~5000 лин/мм.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

§ 5.1. Применение голографических элементов на основе фторида кальция в метрологии – голографическая призма

Разработка высокостабильных голографических сред на основе кристаллов CaF_2 и CaF_2:Na и модернизация техники аддитивного окрашивания, обеспечившая равномерное окрашивание объемных образцов, послужили основой для создания нового оптического элемента, голографической призмы – многозначной меры плоского угла.

В качестве такой меры в настоящее время используется многогранная призма из плавленого кварца, углы которой заданы нормалями к граням [134]. Каждая нормаль воспроизводится физически с помощью луча автоколлиматора при совмещении перекрестия в его фокальной плоскости с изображением перекрестия, возникающим в результате отражения луча от соответствующей грани. Угол между двумя нормалями воспроизводится путем поворота призмы вокруг оси, перпендикулярной измерительной плоскости автоколлиматора. Такая призма обеспечивает воспроизведение углов с действительными значениями, близкими к $(360/n)^o$, где n – число граней (типично, n = 12), и погрешностью, обусловленной неплоскостностью и пирамидальностью граней и составляющей величину порядка угловых секунд.

Недостатками отражательной кварцевой призмы являются: ее значительные массогабаритные характеристики, низкая технологичность (изготовление призмы является принципиально штучным делом и требует длительного времени), малая дискретность формируемой круговой шкалы плоского угла, ограниченная числом граней, опасность резкого изменения оптических и геометрических характеристик призмы из-за спонтанной кристаллизации (так называемое, расстекловывание).

Кварцевой призмой оснащено лишь небольшое количество учреждений, осуществляющих контроль углоизмеряющих приборов на стационарных установках, ключевым элементом которых является такая призма. Вместе с тем, существует ряд областей использования этих приборов, для которых чрезвычайно существен был бы оперативный, проводимый на месте контроль их стабильности. В качестве таких областей можно привести судовождение, геодезические работы, проводимые в удаленных районах, робототехника, космическая аппаратура.

В [135, 136] был предложен новый принцип хранения и воспроизведения эталонного набора углов, основанный на записи в

высокостабильном голографическом материале такой системы наложенных голограмм, действие на которые референтного лазерного луча индуцирует отклик в виде нескольких образующих плоский веер лучей, возникающих поочередно или одновременно, при этом каждый луч создается одной голограммой.

Предлагаемое устройство может быть, в принципе, выполнено в двух модификациях. В модификации (I) референтный луч и веер поочередно возникающих дифрагированных лучей расположены в одной плоскости, а углы воспроизводятся при повороте образца вокруг оси, перпендикулярной этой плоскости. Эти углы задаются соседними положениями образца, в каждом из которых одна из голограмм системы формирует отклик, фиксируемый регистрирующим устройством.

В модификации II референтный луч и плоскость, в которой расположен веер дифрагированных лучей, взаимно перпендикулярны. В этом случае в формировании отклика принимают участие все голограммы системы одновременно, и совокупность воспроизводимых углов задается лучами, дифрагированными от отдельных голограмм. Отсчет углов может быть произведен путем поворота образца между положениями, в каждом из которых регистрирующее устройство фиксирует отклик, формируемый одной из голограмм. Альтернативный вариант механизма отсчета углов заключается в одновременной фиксации всех лучей неподвижного образца на шкале, в частности круговой.

По аналогии с кварцевой призмой образец, содержащий систему голограмм, может быть назван голографической призмой. Принципы действия голографической призмы для двух возможных ее модификаций представлены на рис. 5.1 и рис. 5.2.

В модификации (I) (рис. 5.1) при записи голограмм в призме 3, в которой референтный луч 2 и дифрагированный луч 5 расположены в одной плоскости, которая задается записывающими голограмму лучами. При этом угол сведения записывающих лучей в объеме кристалла 3 выбирается исходя из конкретных условий работы призмы (диаметр рабочих пучков, фокусное расстояние объектива, используемого для регистрации дифрагированного пучка и т.п.). Формирование системы голограмм производится путем последовательной их записи в одном и том же объеме; после записи каждой голограммы кристалл поворачивается на заданный угол вокруг оси, перпендикулярной плоскости сведения записывающих лучей. Для использования записанной таким образом голографической призмы 3 в качестве меры угла (рис. 5.1, 5.2) она также устанавливается на поворотное устройство 4, при этом референтный лазерный луч 2 направляется перпендикулярно оси вращения этого устройства. В качестве референтного лазера 1 может быть использован

лазер с любой длиной волны. Каждая голограмма записанной в кристалле 3 системы посылает дифрагированный луч 5 в том случае, когда ее ориентация относительно референтного луча 2 удовлетворяет условию Брэгга. Все голограммы системы дают отклик по одному и тому же направлению, но при различных положениях кристалла 3, определяемых углом его поворота относительно оси вращения. Таким образом, фиксация очередного дифрагированного луча 5 в той же точке отсчетного (индикаторного) устройства приемника 6, что и предыдущего луча, свидетельствует о повороте на один из известных постоянных углов, обусловленных пространственным взаиморасположением голограмм в системе. Значения углов определяют при калибровке призмы 3 с использованием подходящего по точности эталона.

В модификации (II) (рис. 5.2) при записи голограмм в призме 3, в которой референтный луч 2 перпендикулярен плоскости дифракции, ось вращения кристалла 3 при записи должна быть расположена в плоскости сведения записывающих лучей, а угол сведения лучей должен быть задан надлежащим образом, чтобы обеспечить перпендикулярность дифрагированного луча 5 оси вращения. В свою очередь, угол сведения записывающих лучей определяет необходимое отношение длины волны референтного лазера 1 к длине волны записывающего лазера. В отличие от модификации (I), референтный луч 2 индуцирует одновременный отклик от всех голограмм системы. При использовании призмы можно фиксировать углы аналогично модификации I путем поворота кристалла 3 до того момента, когда очередной луч 5 займет то же положение, которое до поворота занимал предыдущий луч. Возможен альтернативный вариант, когда одновременно фиксируют все лучи на шкале отсчетного устройства панорамного приемника, градуированной в угловых единицах (рис. 5.3).

Вращение голографической призмы на поворотном устройстве позволяет реализовать полную круговую шкалу.

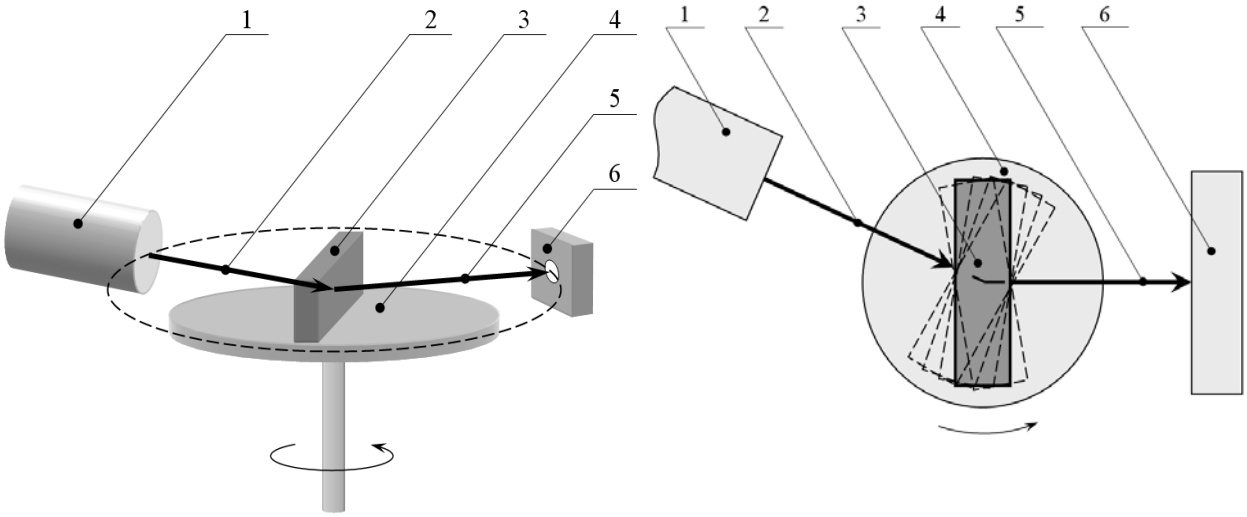


Рис. 5.1. Принцип действия голографической призмы (модификация I). Общий вид (слева) и вид сверху (справа). 1 – референтный лазер, 2 – лазерный луч, 3 – голографическая призма, 4 – поворотный столик, 5 – дифрагированные лучи, 6 – приемник излучения.

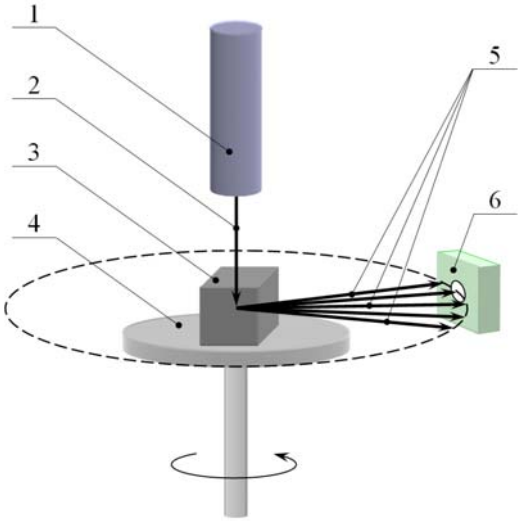


Рис. 5.2. Принцип действия голографической призмы (модификация II), общий вид. Обозначения отдельных элементов соответствуют обозначениям на рис. 5.1.

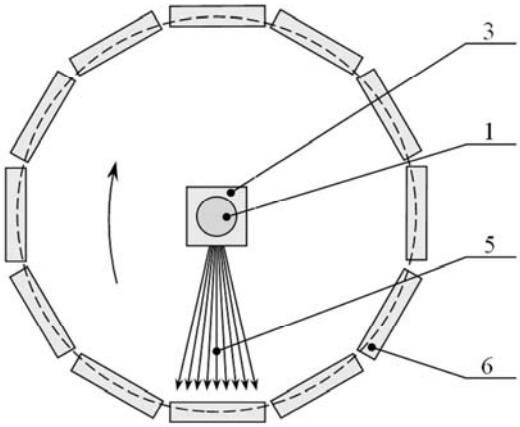


Рис. 5.3. Голографическая призма в модификации II, регистрация сигнала дифракции с помощью круговой панорамной шкалы приемников излучения. Обозначения соответствуют обозначениям рис. 5.1.

Была осуществлена запись голографической призмы модификации I; запись производилась УФ аргоновым лазером (т.е. использовалась фотохимическая реакция «простые → коллоидные центры окраски») в образце кристалла CaF_2:Na ($N_{Na} = 4{,}7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$) с размерами 1,40×0,85×0,77 см. Таким образом, призма имела объем 0,9 см^3 и массу 2,9 г.

При записи первой из голограмм системы происходит почти полное преобразование простых центров в коллоидные центры окраски, которые концентрируются в узлах интерференционного поля. При записи последующих голограмм образец поворачивается, и эти узлы смещаются относительно кристаллографических направлений. Следствием этого является частичное перераспределение коллоидных центров в объеме образца. Таким образом, дифракционная эффективность каждой последующей голограммы формируется за счет ослабления ранее записанных голограмм.

В призме была записана система из 5-ти голограмм с углом Брэгга 10°. После записи каждой голограммы кристалл поворачивался на угол 15,1°±0,1°. Исходное положение образца на поворотном столике выбиралось таким образом, чтобы «средняя» голограмма (№ 3) записывалась по симметричной схеме (поверхность образца перпендикулярна биссектрисе угла между двумя интерферирующими лучами).

После записи голографическая призма устанавливалась на поворотном столике (см. рис. 5.1). При этом угол между направлениями «референтный лазер – призма» и «призма – фотоприемник» был равен 20°.

На рис. 5.4 представлена зависимость интенсивности дифрагированного света от угла поворота призмы. На рис. 5.5 показан контур угловой селективности одной из голограмм системы. Значительная толщина образца в направлении хода референтного луча (1,4 см) обеспечивает узость этого контура, форма которого близка к гауссовой. Положение максимума или центра тяжести контура, определяющих одну из реперных точек угловой меры, может быть установлено с погрешностью, существенно меньшей, чем полуширина контура (1,8′).

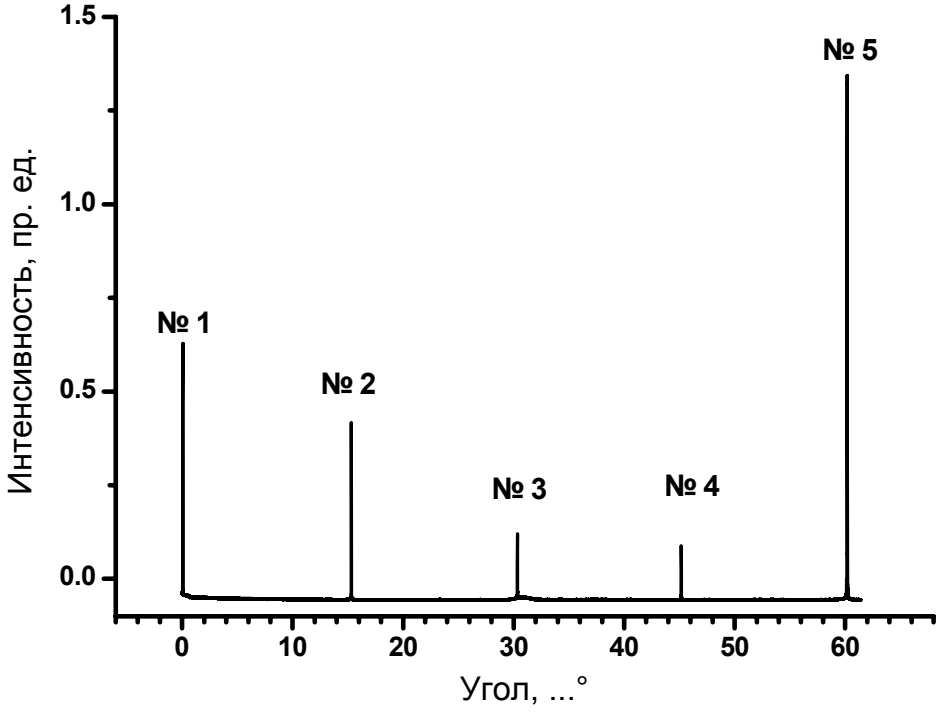


Рис. 5.4. Зависимость интенсивности дифрагированного света от угла поворота голографической призмы.

Как показано в предыдущей главе, голограммы, записанные в кристаллах фторида кальция сохраняются (в условиях умеренного освещения с плотностью мощности не более 100 мВт/см^2) вплоть до температуры 200°С, т.е. в нормальных условиях эксплуатации они сохраняются практически неограниченное время. Вместе с тем, тепловое расширение решетки кристалла модифицирует угол Брэгга голограммы. Для несимметричных относительно плоскости образца голограмм, кроме упомянутого фактора, следует учитывать также температурную зависимость коэффициента преломления кристалла, определяющую изменение угла между отдельными голограммами системы. Оба этих эффекта проявляются при весьма малом изменении температуры кристалла. Ниже приведен расчет температурной зависимости угла между

референтным и дифрагированным лучами, являющегося экспериментально определяемой величиной. Результаты расчета дают представление о степени термостабилизации, которая необходима для эффективного использования голографической призмы.

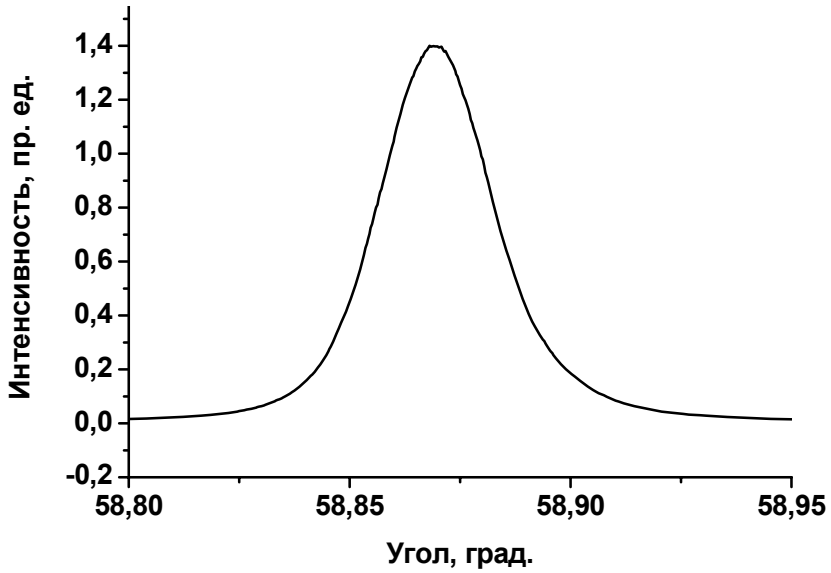


Рис. 5.5. Контур угловой селективности одной из голограмм, показанных на рис. 5.4. Полуширина контура составляет 1,8′.

При записи голограммы в плоскопараллельном образце попутными пучками с длиной волны $\lambda = \lambda_0/n$ (λ_0 – длина волны в вакууме, n – показатель преломления) формируется интерференционное поле с периодом h, равным

$$h = \frac{\lambda}{2\sin(\Theta/2)} = \frac{\lambda_0}{2n\sin(\Theta/2)}, \tag{5.1}$$

где Θ – угол сведения лучей в среде, равный удвоенному углу Брэгга.

С другой стороны, для симметричной схемы записи угол φ сведения лучей в воздухе и угол Θ сведения лучей в кристалле связаны соотношением

$$\sin(\Theta/2) = \frac{\sin(\varphi/2)}{n}. \tag{5.2}$$

Таким образом, для простой решетки закон преломления обеспечивает точное равенство пространственных частот ($1/h$) интерференционной картины в воздухе и в среде.

В линейном приближении зависимость периода голографической решетки от температуры имеет вид:

$$h(T) = h_o(1 + \alpha \cdot \Delta T), \tag{5.3}$$

где h_o – значение периода решетки, соответствующее некой «начальной» температуре, α - коэффициент теплового расширения, ΔT – отклонение температуры кристалла от начальной температуры (в данном расчете она была принята равной 20°С).

При считывании голограммы излучением другой длины волны (λ'), нежели при записи, удвоенный угол Брэгга, Θ', с учетом соотношений (5.1) и (5.3), определяется соотношением

$$\Theta'(T) = 2\arcsin\left(\frac{\lambda'}{2h(T)}\right) = 2\arcsin\left(\frac{\lambda'}{2h_0(1+\alpha\cdot\Delta T)}\right). \tag{5.4}$$

Соответственно угол между референтным и дифрагированным лучами равен

$$\varphi'(T) = 2\arcsin\left(\frac{n\lambda'}{2h(T)}\right) = 2\arcsin\left(\frac{n\lambda'}{2h_0(1+\alpha\cdot\Delta T)}\right) \cong \varphi_0' - B\cdot\Delta T\,, \tag{5.5}$$

где φ_0' – угол, соответствующий начальной температуре.

Таким образом, для небольших изменений температуры угол Брэгга, равно как и угол между референтным и дифрагированным лучами, является линейной функцией изменения температуры кристалла.

Определение коэффициента B требует анализа преломления интерферирующих, референтного и дифрагированного лучей на входе в образец и выходе из него. Этот анализ дает для голограммы № 3 (симметричная схема записи) значение B = 0,7686″/°С. В случае несимметричной схемы записи, которая имеет место для наклонных к плоскости образца голограмм, значение коэффициента B зависит от угла наклона и не зависит от знака этого угла. Для голограмм № 2 и № 4 B = 0,7572″/°С, для голограмм № 1 и № 5 B = 0,7632″/°С. Немонотонное изменение коэффициента B с углом наклона голограммы обусловлено нелинейностью закона преломления (в формулу Снелиуса входит синус).

Таким образом, для обеспечения нестабильности рассматриваемой меры на уровне 0,1″ необходима стабилизация температуры с точностью порядка 0,1°С. Известная, аналитическая зависимость (5.5) позволяет при использовании голографической призмы учесть изменение угла φ' с температурой в программе обработки ее сигналов. Поэтому требования к уровню термостабилизации призмы могут быть снижены до величины порядка градуса Цельсия при условии использования точного (0,1°С) термометра.

Поскольку разность значений коэффициента B для «симметричной» и «несимметричных» голограмм не превышает 0,01″/°С, этими отклонениями, определяющими температурное изменение угла между отдельными голограммами, при обработке сигналов можно пренебречь.

Таким образом, аналитический характер температурной зависимости угла Брэгга голограммы и углов между отдельными решетками системы наложенных голограмм позволяет учесть эти зависимости в программе обработки данных, полученных при вращении призмы. При этом изменение углов между голограммами значительно меньше, нежели изменение угла Брэгга.

Важным преимуществом голографической призмы перед отражательной призмой является возможность существенного увеличения дискретности деления круговой шкалы.

Высокая стабильность голограмм на центрах окраски, а также механическая, лучевая и радиационная устойчивость кристаллов фторида кальция делают аддитивно окрашенные кристаллы CaF_2 оптимальной фотохромной средой для создания голографической призмы.

Уникальные массогабаритные характеристики этой призмы, на порядки величин меньшие таковых для стандартной кварцевой призмы (см. рис. 5.6), позволяют встраивать ее в приборы для измерений/задания угла.

Миниатюрность голографической призмы (а также небольшие габариты и массы используемых совокупно с ней механических, оптических и электронных компонент) и ее характеристики, дают возможность совместить в таких приборах два противоречивых свойства – высокую дискретность и точность угловых измерений и мобильность производящего их устройства. Наличие встроенной меры – рабочего эталона угла – позволит существенно увеличить для них межкалибровочный/межповерочный интервал. Такого рода приборы могут быть использованы как в качестве поверочных средств для существующих угломерных/углозадающих приборов, так и в качестве самостоятельных устройств измерений/задания угла нового поколения. Создание таких приборов позволит расширить сферу прецизионных угловых измерений и

распространить их на области, где ранее их использование было затруднительно или невозможно.

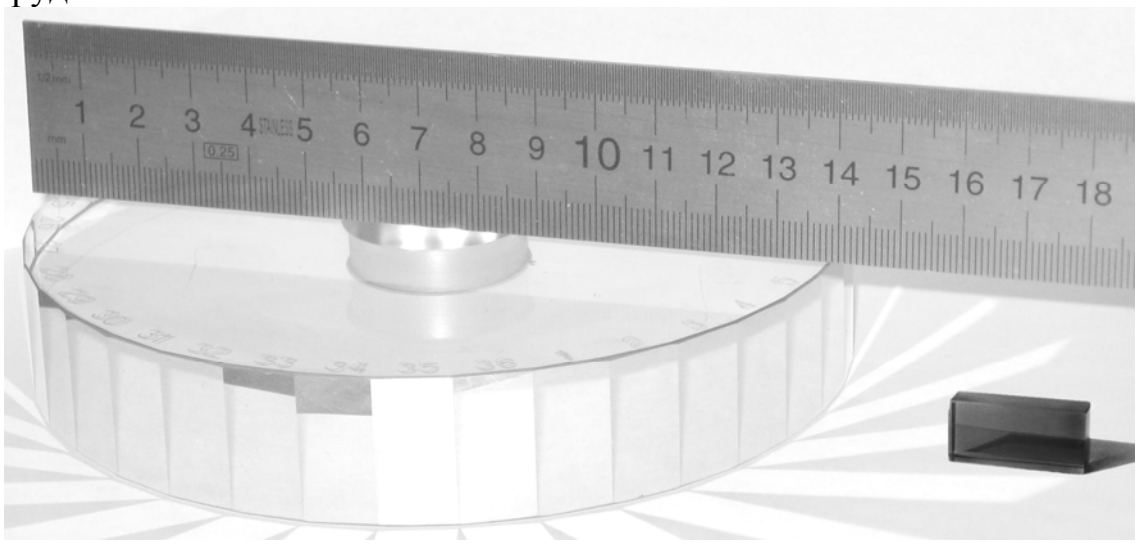


Рис. 5.6. Голографическая призма (справа) и 36-гранная призма из плавленого кварца (слева).

§ 5.2. Кристалл фторида кальция с голограммой как 1D фотонный кристалл

Фотонный кристалл характеризуется периодичностью свойств, соответствующей определенному диапазону оптического излучения. Эта периодичность при некоторых условиях приводит к наличию диапазона кристаллографических направлений, для которых распространение излучения оказывается невозможным (фотонная щель). С этим обстоятельством связано увеличение плотности излучательных состояний в прилегающих к щели областях зонной структуры такого кристалла.

В качестве модельного одномерного фотонного кристалла можно рассматривать многослойную пластину, состоящую из двух повторяющихся (в направлении оси z) с периодом a слоев толщиной $a - d$ и d, бесконечно простирающихся в плоскости xy. В том случае если эти слои имеют различные диэлектрические проницаемости, ε и $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ соответственно, в спектре зонных состояний возникает щель, при этом она образуется при любых значениях d/a и $\Delta\varepsilon$ (см., например, [137]). При малых значениях этих двух величин отношение ширины фотонной щели $\Delta\omega$ к ее средней частоте ω_m

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_m} \approx \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\sin(\pi d / a)}{a}.$$

Одномерным фотонным кристаллом, в частности, является «идеальная» отражательная голограмма. В этом случае параметр d/a = ½, и голограмма является отражательной для излучения с длиной волны (в среде) $\lambda = 2a$. Такое излучение не может распространяться по направлению, перпендикулярному плоскости голограммы и отражается от ее поверхности. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие отражательной голограммы, записанной на легированных натрием кристаллах фторида кальция, с люминесценцией, возбуждаемой в объеме кристалла.

Подобная голограмма была записана на аддитивно окрашенном кристалле CaF_2:Na (содержание натрия в исходном материале для выращивания составляло 0,1 мол. %) [138]. В спектре поглощения такого кристалла (рис. 5.7, сплошная линия) присутствуют полосы простых центров окраски, возмущенных примесью, и полоса коллоидных центров (плечо при 600 нм). Аддитивно окрашенный кристалл подвергался освещению ультрафиолетовым (УФ) излучением ртутной лампы (λ = 365 нм). Освещение производилось в течение двух часов при температуре 150°С, затем кристалл охлаждался до комнатной температуры и освещался тем же излучением в течение получаса. Следствием этой фототермохимической обработки было значительное уменьшение концентрации коллоидных центров и почти полная трансформация возмущенных простых центров в M_A^+-центры (рис. 5.7, пунктир). Эти центры представляют ассоциированный с щелочной примесью нейтральный двухвакансионный центр, содержащий один электрон [1]. M_A^+-центрам принадлежат две близко расположенные полосы поглощения с максимумами при 320 нм и 380 нм и полоса 605 нм [139].

Возбуждение M_A^+-центров в их полосах поглощения приводит к интенсивной люминесценции этих центров. Их полоса люминесценции также показана на рис. 5.7 (штрихпунктирная линия). В работах [140-142] описана генерация стимулированного излучения M_A^+-центров в кристалле CaF_2:Na.

В аддитивно окрашенном кристалле, подвергшемся ультрафиолетовому облучению, производилась запись отражательной голограммы. Образец для записи имел форму параллелепипеда с размерами 18×10×12 мм. Запись производилась излучением аргонового лазера ЛГ-106 (λ = 488 нм) при температуре 200°С по пропускающей симметричной схеме через плоскость 18×·12 мм. В процессе записи производилась подсветка образца УФ излучением ртутной лампы. Угол сведения лучей (в воздухе) составлял 134°, что обеспечивало период

интерференционной картины в объеме кристалла ~265 нм. Голограмма с таким периодом должна быть отражательной для излучения с длиной волны, близкой к максимуму полосы люминесценции M_A^+-центров. Детектирование отражательной голограммы осуществлялось с помощью гелий-неонового лазера (λ = 632.8 нм) мощностью 1 мВт через плоскость, 10×12 мм^2, перпендикулярную плоскости, через которую производилась ее запись.

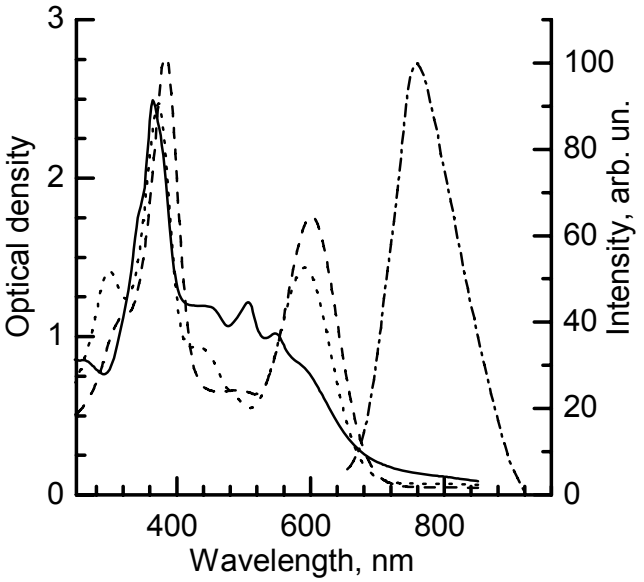


Рис. 5.7. Спектры поглощения аддитивно окрашенного образца CaF_2:Na (сплошная линия), того же образца после длительного освещения линией 365 нм ртутной лампы (штриховая линия) и после записи в подвергнутом УФ-облучению образце голограммы (пунктирная линия). Штрихпунктирной линией показана полоса люминесценции аддитивно окрашенного образца.

Спектр поглощения кристалла с голограммой представлен на рис. 5.7 (пунктирная линия). Можно видеть, что при записи голограммы происходит минимальное изменение спектра аддитивно окрашенного и экспонированного УФ излучением кристалла. Это обстоятельство является следствием диффузионно-дрейфового механизма записи голограмм на центрах окраски в ионных кристаллах (см. главу 4). Вследствие этого механизма в узлах интерференционной картины происходит ассоциация вакансий с противоположно заряженными примесями и захват электронов, высвобождающихся с глубоких ловушек, на которых они локализуются в начальной стадии записи. В результате этих процессов образуются M_A^+-центры, которые в диапазоне температур 150–200°C являются доминирующим типом примесно-вакансионных комплексов в кристаллах CaF_2:Na со сравнительно высоким содержанием щелочной примеси.

Кристалл с голограммой освещался гелий-неоновым лазером мощностью 20 мВт, излучение которого возбуждало люминесценцию M_A^+-центров. При этом образец был ориентирован таким образом, что луч лазера распространялся перпендикулярно плоскости голограммы. Люминесценция образца наблюдалась с помощью специальной схемы, обеспечивающей совмещение фокальной плоскости объектива с плоскостью ПЗС-матрицы. Эта схема позволяла регистрировать в поле ПЗС-матрицы функцию распределения интенсивности люминесценции по различным направлениям. Ось оптической схемы наблюдения совмещалась с нормалью к плоскости голограммы. Для подавления шумов приемника излучения производилась попиксельная регистрация интенсивности и последующее усреднение по 20 циклам измерений. Полученная таким образом гистограмма (рис. 5.8) демонстрирует распределение интенсивностей люминесценции в плоскости ПЗС-матрицы. Это распределение имеет отчетливо выраженный минимум. На рис. 5.9 показано сечение указанного распределения плоскостью $y = 17$.

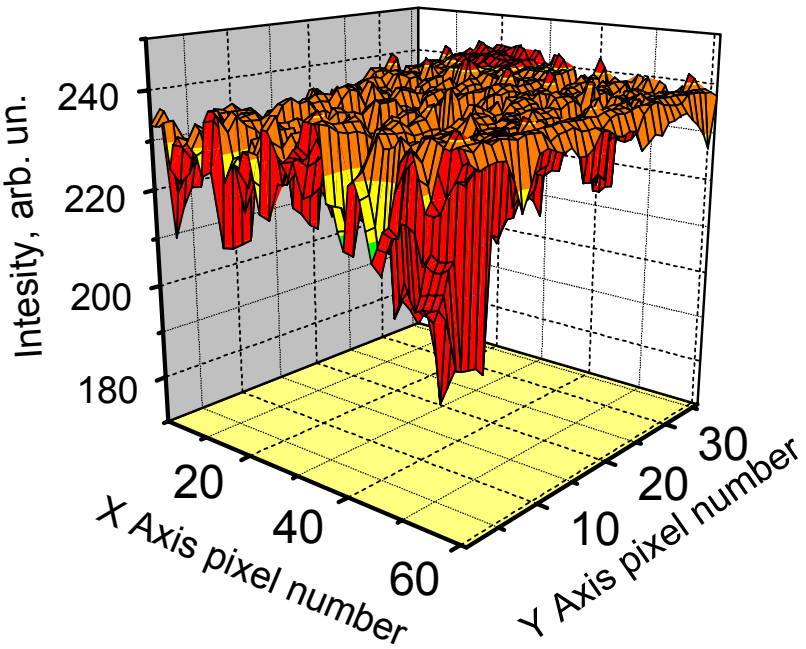


Рис. 5.8. Гистограмма, показывающая распределение интенсивностей люминесценции кристалла CaF_2:Na с голограммой, регистрируемое в плоскости ПЗС-матрицы (плоскость *xy*). Оцифровка на осях *x* и *y* указывает номер соответствующего пикселя матрицы.

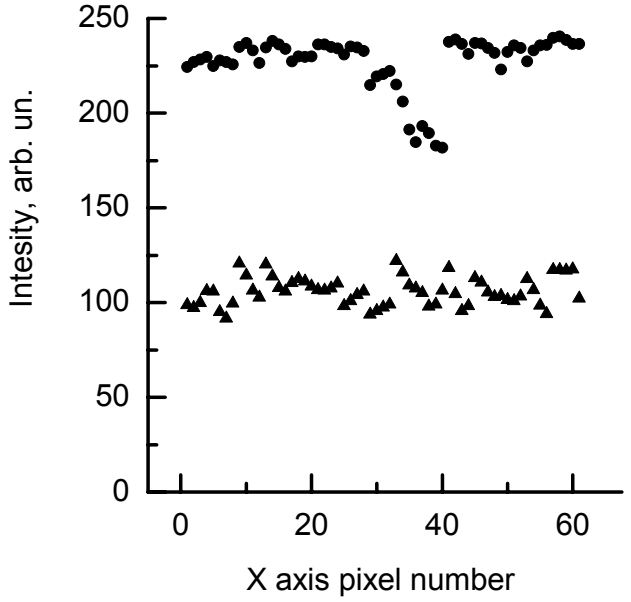


Рис. 5.9. Сечение распределения интенсивностей, показанного на рис. 5.8, плоскостью *y* = 17 (кружки) и сечение той же плоскостью интенсивности света, исходящего от рассеивающей пластинки.

Для сравнения с помощью той же схемы наблюдалось распределение интенсивности по различным направлениям от тонкого рассеивающего экрана, освещенного гелий-неоновым лазером. Сечение этого распределения плоскостью *y* = 17 также представлено на рис 5.9.

Наблюдаемое снижение интенсивности люминесценции соответствует запрещенное направление распространения излучения. Это означает, что кристалл с записанной в нем отражательной голограммой, действительно, представляет одномерный фотонный кристалл с периодом, равным обратной пространственной частоте голограммы. Как отмечено выше, этот период близок к максимуму полосы люминесценции. Запрет на распространение излучения перпендикулярно плоскости голограммы имеет место не только для максимума этой полосы, но и для прилегающей спектральной области, ширина которой определяется спектральной селективностью голограммы. Приемник излучения регистрирует пространственное распределение суммарной интенсивности полосы люминесценции, поэтому провал в интенсивности имеет сравнительно малую амплитуду.

Поскольку возбуждение люминесценции производилось маломощным гелий-неоновым лазером, в люминесценции не могло проявиться увеличение плотности излучательных состояний в области зонных состояний, прилегающих к щели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе ионных кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски предложены два класса голографических материалов. Сами по себе, эти кристаллы нефотохромны, даже если они содержит легирующие примеси. Для придания им этого свойства они должны быть подвергнуты аддитивному окрашиванию – отжигу в восстановительной атмосфере паров металла. Эта процедура позволяет получать фотохромные образцы значительного (для голографических применений) размера.

Типичным представителем первого класса является фторид кальция (минерал флюорит). Его фотохромия обусловлена фотопревращением центров одного типа (состава и строения) в центры другого типа. Процесс преобразования центра окраски включает перемещение обеих его компонент – электронов и анионных вакансий. По этой причине он требует не только светового, но и термического воздействия, поскольку свет фотоионизует центры окраски, а тепло обеспечивает отщепление от фотоионизованного центра анионных вакансий. Диффузия этих компонент и их последующая рекомбинация приводит к образованию центров окраски, доминирующих при данной температуре. Специфика процесса преобразования центров при записи голограмм состоит в том, что он имеет диффузионно-дрейфовый характер – диффузия электронов из пучностей в узлы интерференционной картины создает электрические поля, «вытягивающие» вакансии в том же направлении. Результатом процесса записи является модуляция концентрации одних и тех же центров окраски в объеме кристалла. Эта модуляция приводит к пространственной модификации оптических постоянных кристалла, формирующей дифракционную (голографическую) решетку.

Характерной особенностью этой решетки является ее исключительная стабильность – она сохраняется при нагреве кристалла вплоть до 200°С. При нормальных условиях эксплуатации голограмма, записанная во фториде кальция, сохраняется практически неограниченное время. Это обстоятельство, а также высокая устойчивость флюорита, как матрицы, по отношению к ряду существенных воздействий, позволяет использовать записанные в нем голограммы в элементах метрологического назначения. Одним из таких элементов является голографическая призма – многозначная мера плоского угла.

Второй класс голографических материалов представлен фторидом кадмия. В легированных двумя примесями – галлием или индием – кристаллах аддитивное окрашивание приводит к образованию бистабильных центров, имеющих метастабильное возбужденное

состояние. Поскольку оно отделено от основного состояния потенциальным барьером, это состояние, будучи возбужденным, распадается со временем. Это делает данные материалы средами динамической голографии. При использовании температуры как параметра, управляющего временем распада метастабильного состояния, эти среды могут отслеживать оптические процессы в широком диапазоне частот, от сколь угодно низких до частот мегагерцового диапазона. Объемные динамические среды могут быть использованы для решения ряда задач, в частности для коррекции качества волновых фронтов и изображений и распознавания образов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crystals with the Fluorite Structure / Ed. by W. Hayes. – Oxford: Clarendon Press. – 1974. – 448 p.
2. Van Doorn C.Z. Colour centers in potassium chloride / C.Z. Van Doorn // Philips Research Reports. Suppl. – 1962. – No 4. – P. 1-89.
3. Orera V.M. Formation and size evolution of Ca colloids in additively colored CaF_2 / V.M. Orera, R. Alkala // Phys. Stat. Solidi (a). – 1976. – V. 38. – No 2. – P. 621-627.
4. Щеулин А.С. Аддитивное окрашивание кристаллов фторида кадмия / Р.Я. Закиров, Т.В. Серов, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин // Оптический журнал. – 2006. – Т. 73. – № 11. – С. 3-7.
5. Щеулин А.С. Аддитивное окрашивание кристаллов фторидов кальция и кадмия / Т.С. Семенова, Л.Ф. Корякина, М.А. Петрова, А.К. Купчиков, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2007. – Т. 103. – № 4. – С. 673-678.
6. Lukishova S.G. High-power laser beam shaping using apodized apertures / P.P. Pashinin, S.Kh Batygov, V.A. Arkhangelskaya, A.E. Poletimov, A.S. Shcheulin, B.M. Terentiev // Laser and Particle Beams. – 1990. – V. 8. – No 1-2. – P. 349-360.
7. Батыгов С.Х. Способ получения амплитудных фильтров / В.А. Архангельская, С.Г. Лукишова, А.Е. Полетимов, А.С. Щеулин // Авт. свид. СССР № 1647044. – 1988.
8. Weller P.F. Electrical and optical properties of rare earth doped cadmium fluoride single crystals / P.F. Weller // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4. – No 11. – P. 1545-1551.
9. Weller P.F. Semiconductivity in $Cd_{1-x}Ca_xF_2$:In3+ single crystals / P.F. Weller // Inorg. Chem. – 1966. – V. 5. – No 5. – P. 739-743.
10. Tan Y.T. Ionic conductivity and association in CdF_2 / Y.T. Tan, D. Kramp // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 53. – No 9. – P. 3691-3697.
11. Weller P.F. Electrical and optical properties of rare earth doped cadmium fluoride single crystals / P.F. Weller // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4. – No. 11. – P. 1545-1551.
12. Weller P.F. Semiconductivity in $Cd_{1-x}Ca_xF_2$:In3+ single crystals / P.F. Weller // Inorg. Chem. – 1966. – V. 5. – No. 5. – P. 739-743.
13. Kingsley J.D. Free charge carrier effects in cadmium fluoride / J.D. Kingsley, J.S. Prener // Phys. Rev. Lett. – 1962. – V. 8. – No. 8. – P. 315-316.
14. Prener J.S. Mechanism of the conversion of CdF_2 from an insulator to a semiconductor / J.S. Prener, J.D. Kingsley // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – No. 3. – P. 667-671.

15. Langer J.M. Cadmium fluoride – from physics to applications / J.M. Langer // Postepy Fiziki. – 1980. – V. 31. – No 5. – P. 435-450.
16. Trautweiler F. Optical and electrical properties of CdF_2:In and CdF_2:Eu / F. Trautweiler, F. Moser, R.P. Khosla // J. Phys. Chem. Solids. – 1968. – V. 29. – No. 10. – P. 1869-1875.
17. Lee T.H. Optical properties and donor states in semiconducting CdF_2 / T.H. Lee, F. Moser // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3. – No. 2. – P. 347-354.
18. Kunze I. Electrical and optical studies of semiconducting CdF_2:In crystals / I. Kunze, W. Ulrici // Phys. Stat. Solidi (b). – 1973. – V. 55. – No. 2. – P. 567-578.
19. Langer J.M. DX-like centers in solids (metastability, bistability and negative-*U*) / J.M. Langer // Rev. of Solid State Sci. – 1990.– V. 4. – No 2&3. – P. 297-317.
20. Piekara U. Shallow versus deep In donors in CdF_2 crystals / U. Piekara, J.M. Langer, B Krukowska-Fulde // Solid State Commun. – 1977. – V. 3. – No 7. – P. 583-587.
21. Langer J.M. Strong lattice relaxation at localized defects / J.M. Langer // J. Phys. Soc. Japan. Suppl. A. – 1980. – V. 49. – P. 207-214.
22. Langer J.M. Large defect-lattice relaxation phenomena in solids / J.M. Langer // Lecture Notes in Physics. – 1980. – V. 122. – P. 123-149.
23. Orlowski B.A. Band structure of CdF_2 from photoemission measurements / B.A. Orlowski, J.M. Langer // Acta Phys. Polonica A. – 1983. – V.63. – No 1. – P. 107-110.
24. Dmochowski J. Shallow donors in CdF_2 crystals and the semiconductor-isolator transition in mixed $Cd_{1-x}Me_xF_2$ fluorites / J. Dmochowski, I. Kosaki, J.M. Langer // Rad. Effects. – 1983. – V. 72. – No 1. – P. 139-144.
25. Ciepielewski P. Resonance Raman scattering in CdF_2:In Crystals / P. Ciepielewski, J.M. Langer // Acta Phys. Polonica A. – 1985. – V. 67. – No 1. – P. 89-92.
26. Langer J.M. CdF_2:In - A critical positive test of the Toyozawa model of impurity self-trapping / J.M. Langer, J.M. Dmochowski, T. Langer, Z. Kalinski, W. Jantsch // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56. – No 16. – P. 1735-1737.
27. Dmochowski J. Shallow donors in CdF_2 – a test of the Toyozawa model of the impurity self-trapping / J. Dmochowski, J.M. Langer, D. Dobosz // Acta Phys. Polonica A. – 1987. – V. 71. – No 3. – P. 349-351.
28. Toyozawa Y. Symmetry breaking excitonic instabilities in deformable lattice // Physica B+C. – 1983. – V. 117-118. – Part I. – P. 23-29.

29. Toyozawa Y. Electron-induced lattice instability // Highlightes of Condenced Matter Theory / LXXXIX Corso. – Bologna: Soc. Italiana di Fisica. – 1985. – P. 798-830.
30. Федоров П.И. Химия галлия, индия и таллия / П.И. Федоров, М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев // Новосибирск: Наука. – 1977. – 222 с.
31. Козин Л.Ф. Кинетика и механизм электродинамических реакций / Л.Ф. Козин, А.Г. Егорова // Труды Института органического катализа и электрохимии. – 1980. – 120 с.
32. Ichikawa K. Nuclear magnetic resonance in molten In-InI_3 mixtures / K. Ichikava, W.W. Warren, Jr. // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20. – No 3. – P. 900-917.
33. Warren W.W., Jr. Intervalence excitations of a mixed-valence salt: NMR and optical absorption in molten $InCl_2$ / W.W. Warren W.W., Jr. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – V. 96. – No 4. – P. 505-508.
34. Physics of color centers / Ed. by W. Beal Fowler. – NY & London: Academic Press – 1968. – 655 p.
35. Shcheulin A.S. Deep-shallow transformation of bistable centers in semiconducting CdF_2 crystals / A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer // Phys. Lett. A. – 1996. – V. 222. – No. 1. – P. 107-112.
36. Казанский С.А. Энергетический барьер, разделяющий два состояния бистабильного центра в фотохромных кристаллах CdF_2:Ga, CdF_2:In / С.А. Казанский, А.С. Щеулин, А.И. Рыскин // Оптика и спектр. – 2007. – Т. 102. – № 3. – С. 465-471.
37. Ritus A.I. Determination of the parameters of semiconducting CdF_2:In with Schottky barriers from radio-frequency measurements / A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – No. 16. – 165209.
38. Park C.H. First-principle study of structural bistablity in Ga- and In-doped CdF_2 / C.H. Park, D.J. Chadi // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82. – No. 1. – P. 113-116.
39. Kazanskii S.A. Paramagnetic susceptibility of semiconducting CdF_2:In crystals: Direct evidence of the negative-U nature of the DX-like center / S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – No. 10. – P. 1272-1274.
40. Казанский С.А. Парамагнитная восприимчивость аддитивно окрашенных фотохромных кристаллов CdF_2:In / С.А. Казанский, А.И. Рыскин, В.В. Романов // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – В. 7. – С. 1205-1209.
41. Nissila J. Universality of the bond-breaking mechanism in defect bistability: observation of open volume in the deep states of In and Ga in

CdF_2 / J. Nissila, K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Suchocki, J.M. Langer // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82. – No. 16. – P. 3276-3279.
42. Suchocki A. Photoinduced metastable lattice dilation of CdF_2:In crystals / A. Suchocki, J. Rauluszkiewicz, J.M. Langer // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71. – No. 11. – P. 1552-1554.
43. Deep centers in semiconductors / Ed. by S.T. Pantelides. – NY: Gordon and Breach. – 1986. – 539 p.
44. Mooney P.M. Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors / P.M. Mooney // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 67. – No. 3. – P. R1-R26.
45. Chadi D.J. Theory of the atomic and electronic structure of DX centers in GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ alloys / D.J. Chadi, K.J. Chang // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – No. 7. – P. 873-876.
46. Chadi D.J. Energetics of DX-center formation in GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ alloys / D.J. Chadi, K.J. Chang // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – No. 14. – P. 10063-10074.
47. Scheffler M. Chemical binding, stability and metastability of defects in semiconductors / M. Scheffler // Festkörperprobleme – Advances in Solid State Physics. – 1989. – V. 29. – P. 231-250.
48. Dabrowski J. Defect metastability in III-V compounds / J. Dabrowski, M. Scheffler // Mater. Sci. Forum. – 1992. – V. 83-87. – P. 735-750.
49. Bill H. Observation of the Jahn-Teller effect with electron paramagnetic resonance // Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems / Ed. by Yu. E. Perlin and M. Wagner. – North Holland, Amsterdam, Oxford, NY, Tokyo: Elsevier, 1984. – P. 709-817.
50. Dmochowski J.E. Entropy of delocalization for centers with large lattice-relaxation – Ga, In and Eu donors in CdF_2 / J.E. Dmochowski, W. Jantsch, J.M. Langer // Acta Phys. Polon. A. – 1988. – V. 73. – No. 2. – P. 179-181.
51. Каспаров В.В. Инфракрасная спектроскопия мелкого уровня в примесном полупроводнике CdF_2: Ga / В.В.Каспаров, А.А.Волков и А.И.Ритус // Известия РАН, сер. физическая. – 2002. – Т. 66. – В. 12. – С. 1817-1819.
52. Каспаров В.В. Фотоиндуцированная динамика примесных центров в кристалле CdF_2:Ga / В.В.Каспаров, А.А.Волков и А.И.Ритус // Известия РАН, сер. физическая. – 2003. – Т. 67. – В. 12. – С. 1763-1765.
53. Казанский С.А. Статистика электронов в полупроводниковых кристаллах CaF_2 с DX центрами / С.А. Казанский, А.И. Рыскин // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – В. 9. – С. 1573-1581.
54. Thio T. Diffraction from optically written persistent plasma gratings in doped compound semiconductors / T. Thio, R.A. Linke, G.E. Devlin,

J.W. Bennett, J.D. Chadi, M. Mizuta // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65. – No 1. – P. 16-18.
55. Ryskin A.I. CdF_2:In a novel material for optically written storage of information / A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – No 1. – P. 31-33.
56. Koziarska B. Use of bistable centers in CdF_2 in holographic recording / B. Koziarska B., J.M. Langer, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, A. Suchocki // Mater. Sci. Forum. – 1995. – V. 196-201. – P. 1103-1108.
57. Koziarska B. Holographic recording with the use of bistable centers in CdF_2 / B. Koziarska, J.M. Langer, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, A. Suchocki // Acta Phys. Polonica A. – 1995. – V. 88. – No 5. – P. 1010-1012.
58. MacDonald R.I. Confirmation of the local nature of the plasma grating photorefractive effect / R.I. MacDonald, R.A. Linke, G.E. Devlin, and M. Mizuta // Optics Letters. – 1995. – V. 20. – No 11. – P. 1322-1324.
59. Thio T. DX centres in CdZnTe:Cl and their applications / T. Thio, J.W. Bennett, D.J. Chadi, R.A. Linke, P. Becla // J. Cryst. Growth. – 1996. – V. 159. – No 1-4. – P. 345-349.
60. McKenna J.M. Persistent holographic absorption gratings in AlSb:Se / J.M. McKenna, D.D. Nolte, W. Walukiewicz, P. Becla // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68. – No 6. – P. 735-737.
61. Nolte D.D. Metastable optical gratings in compound semiconductors / D.D. Nolte // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – No 10. – P. 7514-7522.
62. MacDonald R.L. Optical phase conjugation using DX-centers / R.L. MacDonald, R.A. Linke // JOSA B. – 1996. – V. 13. – No 5. – P. 961-964.
63. Linke R.A. Holographic storage media based on optically active bistable defects / R.A. Linke, I. Redmond, T. Thio, J.D. Chadi // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83. – No 2. – P. 661-673.
64. Ryskin A.I. Mechanisms of writing and decay of holographic gratings in semiconducting CdF_2:Ga / A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, E.V. Miloglyadov, R.A. Linke, I. Redmond, I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83. – No 4. – P. 2215-2221.
65. Kazanskii S.A. Ionized donor pairs and microwave/far-infrared absorption in semiconducting CdF_2 / S.A. Kazanskii, D.S. Rumyantsev, A.I. Ryskin // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – No.16. – 165214.
66. Onopko D.E. Donor impurities and DX centers in ionic semiconductor CdF_2: Influence of covalency / D.E. Onopko, A.I. Ryskin // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – No. 19. – P. 12952-12956.

67. Онопко Д.Е. Новый класс голографических материалов на основе полупроводниковых кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами. I. Роль ковалентности в формировании бистабильного центра / Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2000. – Т. 89. – В. 4. – С. 570-576.
68. Федоров П.П. Новый класс голографических материалов на основе полупроводниковых кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами. II. Получение оптически совершенных кристаллов / П.П. Федоров, И.И. Бучинская, С.П. Иванов, Б.П. Соболев, А.С. Щеулин, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2002. – Т. 92. – № 1. – С. 133-140.
69. Щеулин А.С., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И., Линке Р.А. Новый класс голографических материалов на основе полупроводниковых кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами. III. Механизмы записи и распада голографических решеток / А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин, Р.А. Линке // Опт. и спектр. – 2002. – Т. 92. – № 1. – С. 141-149.
70. Щеулин А.С. Запись динамических голограмм в кристалле CdF_2:Ga с метастабильными центрами / А.С. Щеулин, Э.В. Милоглядов, А.И. Рыскин, Д.И. Стаселько, И.И. Бучинская, П.П. Федоров, Б.П. Соболев // Опт. и спектр. – 1998. – Т.84. – № 3. – С. 521-527.
71. Милоглядов Э.В. Эффективная широкополосная запись объемных динамических голограмм в кристаллах CdF_2:Ga при комнатных температурах / Э.В. Милоглядов, А.И. Рыскин, Д.И. Стаселько, А.С. Щеулин, С.И. Климентьев, Н.А. Свенцицкая // Опт. и спектр. – 2002. – Т. 92. – № 1. – С. 127-132.
72. Uesu Y Dynamic grating recording in semicomductor CdF_2:Ga,Y / Y. Uesu, K. Yasukava, N. Saito, S. Itoh, S. Odulov, K. Shcherbin, A.I. Ryskin // JOSA B. – 2003. – V. 20. – No 9. – P. 1905-1911.
73. Щеулин А.С. Запись динамических голограмм в полупроводниковом кристалле CdF_2:In / А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2004. – Т. 97. – № 5. – С. 799-803.
74. Kazanskii S.A. DX center gratings in real-time holography / S.A. S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, R.A. Linke, and A.E. Angervaks // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – V. 308-310. – P. 1035-1037.
75. Ryskin A.I. CdF_2 crystals with bistable impurity centers as media of the real-time holography / A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, S.A. Kazanskii, A.E. Angervaks // J. of Luminescence. – 2007. – V. 125. – No 1. – P. 18-24.
76. Богданов М.П. Компенсация искажений главного зеркала телескопа при помощи динамической объемной голограммы. Часть 1 / М.П. Богданов, А.В. Горланов, С.А. Димаков, Д.И. Жук, С.И. Климентьев,

И.Б. Орлова, Н.А. Свенцицкая, В.Е. Шерстобитов // Опт. и спектр. – 1999. – Т. 87. – № 3. – С.520-525.
77. Богданов М.П. Компенсация искажений главного зеркала телескопа при помощи динамической объемной голограммы. Часть 2 / М.П. Богданов, А.В. Горланов, С.А. Димаков, Д.И. Жук, С.И. Климентьев, И.Б. Орлова, Н.А. Свенцицкая, В.Е. Шерстобитов // Опт. и спектр. – 1999. – Т. 87. – № 5. – С. 865-873.
78. Sherstobitov V.E. Application of phase conjugation in incoherent observational optical systems with correction for distortions by the real-time holography technique / V.E. Sherstobitov, A.Y. Rodionov, S.A. Dimakov // Proc. SPIE. – 1999. – v. 3610. – p. 114-125.
79. Winiarz J.G. Peyghambarian N. Dynamic correction of a distorted image using a photorefractive polymeric composite / J.G. Winiarz, F. Ghebremichael, J. Thomas, G. Meredith // Optics Express. – 2004. – v. 12. – № 11. – p. 2517-2528.
80. Upatnieks J. Correction of lens abberations by means of holograms / J. Upatnieks, A. Vander Lugt, E. Leith // Applied Optics. – 1966. – V. 5. – No 4. – P.589-593.
81. Денисюк Ю.Н. Голографическая коррекция деформационных аберраций главного зеркала телескопа Ю.Н. Денисюк, С.И. Соскин // Опт. и спектр. – 1971. – Т. 31. – № 6. – С. 992-999.
82. Andersen G., Munch J., Veitch P. Holographic correction of large telescope primaries by proximal, off-axis beacons / G. Andersen, J. Munch, P. Veitch // Applied Optics. – 1996. – V. 35. – No 4. – P. 603-608.
83. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир. – 1973. – 686 с.
84. Ангервакс А.Е. Динамическое обращающее волновой фронт зеркало на основе кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами In / А.Е. Ангервакс, С.А. Димаков, С.И. Климентьев, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 2006. – т. 101. – № 1. – С. 137-141.
85. Гудмен Дж. Введение в Фурье оптику / Пер с англ. – М.: Мир, 1973. – 364 с.
86. Vander Lugt A. Signal detection by complex spatial filtering / A. Vander Lugt // IEEE Trans. Inf. Theory. – 1964. – IT-10. – P. 139-145.
87. Weaver C.S., Goodman J.W. A technique for optically convolving two functions / C.S. Weaver, J.W. Goodman // Applied Optics. – 1966. – v. 5. – No 7. – P. 1248-1249.
88. Федоров И.Ю. Динамический голографический коррелятор совместного преобразования Фурье на основе кристалла CdF_2:Ga /

И.Ю. Федоров, А.Е. Ангервакс. В.К. Соколов, А.С. Щеулин // Оптика и спектр. – 2008. – Т. 105. – № 6. – С. 1045-1054 .
89. Angervaks A.E. Dynamic joint transform correlator of images / A.E. Angervaks, A.F. Malyi, I.Yu. Fedorov, A.S. Shcheulin // Proc. SPIE. – 2008. – V. 7006. – 70060L.
90. Fedorov I.Yu. CdF_2:Ga crystal application for dynamic joint transform correlator / I. Yu. Fedorov, A.E. Angervaks, V.K. Sokolov, A.S. Shcheulin // Optical Memory & Neural Networks. – 2008. – V. 17, No 4. – P. 276-283.
91. Стюард И.Г. Введение в фурье-оптику / Пер. с англ. М.: Мир. – 1985. – 182 с.
92. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. / М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1959. – 288 с.
93. Arends J. Color Centers in Additively Colored CaF_2 and BaF_2 / J. Arends // Physica Stat. Solidi. – 1964. – V. 7. – No 3. – P. 805-815.
94. Архангельская В.А. Автолокализованные дырочные центры в кристаллах типа флюорита, активированных редкими землями / В.А. Архангельская, В.Г. Ерофеичев, М.Н. Киселева// ФТТ. – 1969. – Т. 11. – № 7. – С. 2008-2010.
95. Архангельская В.А. Оптический дихроизм полос поглощения и структура некоторых дырочных центров в кристаллах MeF_2-RE / В.А. Архангельская, М.Н. Киселева // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – № 11. – С. 3239-3242.
96. Лисицин В.М. F_A-центры в CaF_2-NaF / В.М. Лисицин, В.Ф. Штанько // Опт. и спектр. – 1977. – Т. 42. – № 4. – С. 760-761.
97. Tijero J.M.G. Thermal and optical properties of F_A and $(F_2^+)_A$ centers in Na-doped CaF_2 crystals / J.M.G. Tijero, F. Jaque // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – No 6. – P. 3832-3836.
98. Karras H. Absorptions untersuchungen zur Natur von Faberzenter in Erdalkalifluoriden / H. Karras, P. Ullman P. // Jenaer Jahrbuch. – Jena: VEB Gustav Fisher Verlag, 1969/70. – P. 11-29.
99. Beaumont J.H. An investigation of <100> and <110> oriented F_2 centers in CaF_2 and SrF_2 / J.H. Beaumont, A.L. Harmer, W. Hayes // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1972. – V. 5. – No 12. – P. 1475-1488.
100. Collins W.C. The M^+-center in CaF_2 // Phys. Stat. Sol. (b). – 1973. – V. 56. - № 2. – P. 291-298.
101. Архангельская В.А. Структура и спектроскопические свойства возмущенных М-центров в кристаллах типа флюорита со щелочными металлами / В.А. Архангельская, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1984. – Т. 57. – No 5. – С. 847-852.

102. Архангельская В.А. Механизм термического разрушения M_A-центров окраски в кристаллах типа флюорита / В.А. Архангельская, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1981. – Т. 50. – № 6. – С. 1142-1146.
103. Архангельская В.А. Исследование структуры центров окраски в кристаллах SrF_2-Na методом оптически наведенного дихроизма / В.А. Архангельская, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – № 6. – С. 1242-1247.
104. Alkala R. A new type of F_3-center in additively colored CaF_2 / Alkala R. Orera V.M., Beamonte J. // Phys. Stat. Sol.(b). – 1978. – V. 85. - No 1. – P. 283-290.
105. Раух Р. Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1976. – Т. 37. – С. 595-598.
106. Beaumont J.H. Zero-phonon lines in CaF_2 and SrF_2 / J.H. Beaumont, A.L. Harmer, W. Hayes., A.R.L. Spray // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1972. – V. 5. – No 12. – P. 1489-1500.
107. Rauch R. Spectroscopic investigations of a new type of colour centers in additively coloured pure alkali earth fluoride crystals / R. Rauch, I. Senff // Phys. Stat. Sol. (a). – 1974. – V. 26. – № 2. – P. 537-545.
108. Щеулин А.С. Фото и термопревращения центров окраски в кристаллах со структурой флюорита, активированных щелочными примесями / Дис. канд. физ.-мат. наук. – СПб., 1999. – 117 с.
109. Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, spezielle kolloidaler metallösungen // Ann. Phys. (Leipzig). – 1908. – V 25. – P 377-445.
110. Scott A.B. Alkali halides colored by colloidal metal / A.B. Scott, W.A. Smith, M.A. Thomson // J. Phys. Chem. 1953. – V. 57. – No 8. – P. 757-761.
111. Seitz F. Color centers in alkali halide crystals. II / F. Seitz, A.B. Scott, W.A. Smith, M.A. Thomson // Rev. Mod. Phys. – 1954. – V. 26. – No 1. – P. 7-94.
112. Doyle W.T. Coagulation, optical absorption, and photoconductivity of colloid centers in alkali halides // Proc. Phys. Soc. – 1960. – V. 75. – No 5. – P. 649-663.
113. Sastry P.V. On the colloid evolution in alkali halide crystals: A Proposed tentative mechanism // J. Phys. Soc. Japan. – 1969. – V. 26. – No 1. – P. 73-81.
114. Theisen F. Rate of Coagulation of F-Centers in KCl / F. Theisen, A.B. Scott // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – No 2. – P. 529.

115. Den Hartog H.W. Metallic particles in alkaline earth fluorides / Den H.W. Hartog, W. Tinbergen, W.G. Perdok // Phys. Stat. Solidi (a). – 1970. – V. 2. – No 2. – P. 347-358.
116. Van Doorn C.Z. Colour centers in potassium chloride // Philips Research Reports. Suppl. – 1962. – No 4. – P. 1-89.
117. Orera V.M. Optical properties of cation colloidal particles in CaF_2 and SrF_2 / V.M. Orera, R. Alkala // Phys. Stat. Solidi (a). – 1977. – V. 44. - No 2. – P. 717-723.
118. Orera V.M. Photothermal bleaching of Ca colloids in additively colored CaF_2 / V.M. Orera, R. Alkala // Solid State Commun. – 1978. – V. 27. - No 11. – P. 1109-1112.
119. Королев Н.Е. Механизмы фото- и термохимических превращений N-центров в аддитивно окрашенных кристаллах со структурой флюорита / Н.Е. Королев, И.Ю. Мокиенко, А.Е. Полетимов, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – № 4. – С. 784-789.
120. Королев Н.Е., Мокиенко И.Ю., Полетимов А.Е., Щеулин А.С. Кристаллы со структурой флюорита: синтез, аддитивное окрашивание, фотохимия центров окраски / Н.Е. Королев, И.Ю. Мокиенко, А.Е. Полетимов, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – № 5. – С. 1030-1034.
121. Korolev N.E. Optical storage material based on doped fluoride crystals/ N.E. Korolev, I.Yu. Mokienko, A.E. Poletimov, A.S. Shcheulin // Phys. stat. sol. (a). – 1991. – V. 127. –№ 2. – P. 327-333.
122. Щеулин А.С. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов CaF_2:Na с коллоидными центрами окраски. I. Фототермохимические преобразования центров окраски в кристаллах CaF_2:Na / А.С. Щеулин, А.К. Купчиков, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2007. – Т. 103. – № 3. – С. 496-501.
123. Щеулин А.С. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов CaF_2:Na с коллоидными центрами окраски. II. Механизмы записи и стирания голограмм / А.С. Щеулин, А.К. Купчиков, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2007. – Т. 103. – № 4. – С. 664-667.
124. Дьяченко Н.Г. Запись амплитудно-фазовых голограмм на центрах коллоидного типа в кристалле NaCl / Н.Г. Дьяченко, В.Е. Мандель, Т.А. Нечаева, А.В. Тюрин // Укр. физ. журн. – 1980. – Т. 25. – № 4. – С. 622-627.
125. Белоус В.М. и др. Голографический корреляционный анализ и регистрирующие среды / Киев: Институт теоретической физики АН УССР, 1988. – 151 с.

126. Мандель В.Е. Применение объемной стационарной голографической дифракционной решетки для амплитудной модуляции света / В.Е. Мандель, Т.А. Нечаева, А.Ю. Попов, А.В. Тюрин, Ю.Б. Шугайло, А.В. Рыжков // Оптический журнал. – 1994. – Т. 10. – № 10 – С. 19-21.
127. Белоус В.М. Механизм голографической записи на основе фототермического преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах / В.М. Белоус, В.Е. Мандель, А.Ю. Попов, А.В. Тюрин, Ю.Б. Шугайло // Опт. и спектр. – 1999. – Т. 87. – № 2. – С. 327-332.
128. Алексеев-Попов А.В. 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. – № 12. – С. 709-713.
129. Алексеев-Попов А.В. Дисперия оптических параметров в толстых амплитудно-фазовых голограммах / А.В. Алексеев-Попов, Н.Г. Дьяченко, В.Е. Мандель, А.В. Тюрин // Опт. и спектр. – 1979. – Т. 47. – № 3. – С. 583-587.
130. Владимиров Д.А. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl / Д.А. Владимиров, В.Е. Мандель, А.Ю. Попов, А.В. Тюрин // Опт. и спектр. – 2005.– Т. 99. – № 1. – С. 147-150.
131. Щеулин А.С. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов CaF_2:Na с коллоидными центрами окраски. III. Свойства голограмм / А.С. Щеулин, А.В. Вениаминов, Ю.Л. Корзинин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин // Опт. и спектр. – 2007. – Т. 103. – № 4. – С. 668-672.
132. Carretero L. Study of angular responses of mixed amplitude–phase holographic gratings: shifted Borrmann effect / L. Carretero, R.F. Madrigal, A. Fimia, S. Blaya, A. Beléndez // Opt. Lett. – 2001. – V. 26. – No 11. – P. 786-788.
133. Veniaminov A.V. Forced Rayleigh scattering from non-harmonic gratings applied to complex diffusion processes in glass-forming liquids / F/V/ Veniaminov, H. Sillescu // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 303. – No 5-6. – P. 499-504.
134. Богуславский М.Г. Государственный первичный эталон единицы угла – радиана / М.Г. Богуславский, В.М. Элиашберг, Е.Е. Шарова, Л.И. Федотова // Измерительная техника. – 1972. – № 7. – С. 9-10.

135. Грановский В.А., Кудрявцев М.Д., Рыскин А.И., Щеулин А.С. Многозначная голографическая мера угла. // Патент РФ на изобретение № 2006140710. – 2006.
136. Грановский В.А. Новый оптический элемент – «голографическая призма». I. Принцип действия и экспериментальная реализация / В.А. Грановский, М.Д. Кудрявцев, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин // Оптика и спектр. – 2009. – Т. 106. – № 5. – С. 855-863.
137. Joannopoulos J.D. / J.D. Joannopoulos, S.G.Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade // Photonic Crystals. Molding the Flow of Light. Princeton and Oxford: Princeton University Press, 2008. – 286 p.
138. Щеулин А.С. Отражательная голограмма на $\boldsymbol{M_A^+}$-центрах окраски в кристалле CaF_2:Na как люминесцирующий одномерный фотонный кристалл / А.С. Щеулин, А.К. Купчиков, А.И. Рыскин // Оптика и спектр. – 2009. – Т. 107. – № 1. – С. 173-175.
139. Архангельская В.А. Структура и спектроскопические свойства возмущенных *M*-центров в кристаллах типа флюорита со щелочными ионами / В.А. Архангельская, А.С. Щеулин // Опт. и спектр. – 1984. – Т. 57. – № 5. – С. 847-852.
140. Архангельская В.А. Спонтанное и вынужденное излучение центров окраски в кристаллах MeF_2-Na /Архангельская В.А., Федоров А.А., Феофилов П.П. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. № 3. С. 409-414.
141. Архангельская В.А. / В.А. Архангельская, А.А. Федоров, П.П. Феофилов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1979. – Т. 43.– С. 1119-1124.
142. Archangelskaya V.A. Tunable room-temperature laser action of colour centres in MeF_2-Na / V.A. Archangelskaya, A.A. Fedorov, P.P. Feofilov // Opt. Commun. – 1979. – V. 28. – № 1. – P. 87-90.

В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

1994 г. Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и СПбГУ ИТМО. В частности, для преподавания в СПбГУ ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а СПбГУ ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

1999 г. Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

2002 г. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – фотоники и оптоинформатики.

2003 г. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

2004 г. Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению 200600 – «Фотоника и оптоинформатика».

2005 г. Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

2006 г. Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.

2007 г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках приоритетных национальных проектов «Образование».

Александр Сергеевич Щеулин
Александр Евгеньевич Ангервакс
Александр Иосифович Рыскин

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

В авторской редакции
Компьютерная верстка А.Е. Ангервакс
Дизайн А.Е. Ангервакс

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
Заведующая
редакционно-издательским отделом Н.Ф. Гусарова
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99.

Подписано к печати 18.11.2009
Отпечатано на ризографе. Заказ № 2166 Тираж 100