

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени И.И. МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

ВЛАДИМИРОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 535.44 : 778.38 : 548.4

**ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ИЗ НАНОЦЕНТРОВ В
КРИСТАЛЛАХ КСИ В СТАЦИОНАРНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-
ПЕРИОДИЧЕСКИХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ**

Специальность 01.04.05 – оптика, лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
А.В. Тюрин

Одесса-2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| Глава 1. Основные модели фототермического формирования квазиметаллических наночентров в аддитивно окрашенных кристаллах КСl. | 12 |
| 1.1. Формирование КМНЦ в однородных стационарных световых полях. | 12 |
| 1.2. Влияние примесей и ионизирующего облучения на формирование КМНЦ в однородных стационарных световых полях. | 19 |
| 1.3. Формирование КМНЦ в АО КСl под воздействием стационарных пространственно-периодических световых полей. | 23 |
| Глава 2. Методы и объекты исследования. | 30 |
| 2.1. Получение и подготовка образцов для исследования. | 30 |
| 2.2. Методика стабилизации пространственно-периодического светового поля и определения характеристик формирующейся под действием такого поля структуры в фотохромных системах. | 34 |
| 2.3. Методика измерения глубины залегания электронных ловушек в щелочно-галогидных кристаллах с центрами окраски. | 42 |
| Глава 3. Механизм формирования регулярных структур из КМНЦ в аддитивно окрашенных кристаллах хлорида калия в стационарных пространственно-периодических световых полях. | 47 |
| 3.1. Размерные эффекты при формировании регулярных структур из КМНЦ. | 47 |
| 3.2. Кинетика формирования и разрушения регулярных структур из КМНЦ. | 54 |
| 3.3. Влияние различных факторов на процесс создания регулярных структур из КМНЦ в АО КСl. | 62 |
| 3.3.1. Влияние облучения ультрафиолетовым светом. | 62 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.2. Влияние γ - облучения. | 66 |
| 3.3.3. Влияние легирования примесями. | 69 |
| 3.3.4. Оптимизация создания регулярных структур из КМНЦ. | 77 |
| 3.4. Механизм формирования регулярных структур из КМНЦ в АО КСl. | 79 |
| Глава 4. Моделирование фотоиндуцированных процессов, протекающих в фотохромных системах под действием СППСП. | 83 |
| 4.1. Численное моделирование процессов формирования регулярных структур из КМНЦ в аддитивно окрашенных кристаллах КСl. | 83 |
| 4.2. Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными. | 94 |
| ВЫВОДЫ | 99 |
| ЛИТЕРАТУРА | 101 |
| Список работ, опубликованных по теме диссертации | 116 |
| Приложение А. Текст процедур программы численного моделирования формирования регулярных структур из наночастиц в стационарных пространственно-периодических световых полях | 119 |

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

| | |
|----------|----------------------------------------------------------|
| КСl – | хлорид калия |
| η – | дифракционная эффективность |
| АО – | аддитивно окрашенный |
| КМНЦ – | квазиметаллический наночентр |
| РСНЦ – | регулярная структура из наночентров |
| СППСП – | стационарное пространственно-периодическое световое поле |
| ЩГК – | щелочно-галогидный кристалл |

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время бурное развитие высоких технологий и в первую очередь электронно-вычислительной техники вызвало появление новых задач в фундаментальной и прикладной физике. Особо актуальное место среди них занимает проблема развития нанотехнологий: разработки методов создания нанообъектов и структур из них, а также управления их пространственным распределением и свойствами.

В данном направлении актуальной задачей является поиск и разработка новых методов для формирования наноразмерных объектов и подходящих для этого материалов. Существует множество веществ, в которых возможно создание нанообъектов: прежде всего это полупроводниковые материалы, на основе которых создаются квантовые точки, проволоки и т. п. [1]. Нанообъекты в настоящее время создаются с помощью самых разнообразных физико-химических методик: от выстраивания атомов в нужную конфигурацию с помощью лазерного луча до химического осаждения и травления [2, 3].

Особое место в этом перечне занимает оптический способ создания данных объектов. Этот метод важен и перспективен, так как очень многие материалы хорошо откликаются на фотовоздействие [4, 5].

В связи с этим достаточно большой интерес представляет проблема создания нанообъектов определенного назначения оптическими методами в таких материалах, как щелочно-галогидные кристаллы с центрами окраски, которые под действием света преобразуются в нанообъекты с определенными свойствами. Преимущества этих сред перед остальными следующие. Прежде всего, центры окраски весьма разнообразны по своим характеристикам, что дает возможность создавать нанообъекты с довольно обширным спектром свойств и размеров. Помимо этого, данный материал достаточно дешев и удобен в обращении, а также может выступать как

модельная среда для разработки общих принципов формирования нанообъектов под действием света [6-8].

Центры окраски, используемые в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) для создания нанообъектов, весьма чувствительны к геометрии оптического излучения, которое определяет формирование нанообъектов [9, 10]. Поэтому при исследовании формирования и управления нанообъектами в щелочно-галоидных кристаллах много важной информации может дать применение методов голографической оптики [11]. Преимущества применения данного метода к ЩГК с центрами окраски заключаются в следующем. Во-первых, распределение и структура нанообъектов в ЩГК, созданных голографическими способами отражают геометрию формирующего светового поля в реальном масштабе времени и изменяются вместе с изменением пространственной структуры светового поля. Во-вторых, при взаимодействии такого кристалла со стационарным пространственно-периодическим световым полем (СППСП) образуется объемная пространственно-периодическая структура, элементами которой являются сформированные нанообъекты и которая может выступать как дифракционная решетка для оптического диапазона. Получаемые таким способом регулярные структуры из нанообъектов могут использоваться не только как обычные оптические элементы (использующие явление дифракции на такой структуре [12-15]), но и в качестве устройств голографической памяти и даже в качестве принципиального узла оптического процессора, выступая одновременно в роли буферной памяти и обрабатывающего элемента. Голографический способ обработки информационных потоков является на сегодняшний день одним из самых прогрессивных и динамично развивающихся [16-19].

Из всего многообразия фототермических преобразований центров окраски в ЩГК, которые используются для создания нанообъектов оптическими методами, мы выбрали F-X преобразование центров окраски в аддитивно окрашенных кристаллах хлорида калия (АО КСl) [20, 21]. В этом

случае в качестве сформированных нанообъектов могут выступать как квазиметаллические центры окраски (X-центры), так и коллоидные частицы металла [22]. Объемные регулярные структуры, сформированные из нанообъектов в виде X-центров, либо в виде коллоидных частиц металла в объеме АО КСl характеризуются высокой дифракционной эффективностью, термической и оптической стабильностью, толщина их достигает нескольких миллиметров, а время хранения и использования составляет, как минимум, несколько лет. Такие структуры находят многочисленные практические применения [23-26].

Главные трудности, которые препятствуют на сегодняшний день эффективному созданию регулярных структур из наночастиц (РСНЦ) в АО КСl методами оптической голографии – это разрозненные экспериментальные и теоретические данные, наличие только качественного и неполного описания физико-химических процессов, происходящих в аддитивно окрашенных кристаллах КСl при формировании регулярных структур в СППСР, отсутствие единой модели, которая бы непротиворечиво описывала все обнаруженные на сегодняшний день факты.

В связи с этим создание более строгой модели фотостимулированных процессов, происходящих в различных фотохромных материалах на примере АО ЩГК, и изучение динамики формирования регулярных структур под действием СППСР на основе этих материалов послужило бы основой методики формирования таких структур в СППСР и управления их свойствами.

К тому же щелочно-галогенидные кристаллы – это вещества, для которых накоплен весьма обширный экспериментальный и теоретический материал, позволяющий разрабатывать модельные представления с достаточной степенью общности. Результаты, полученные для ЩГК можно успешно применять и для других веществ (халькогенидные стеклообразные полупроводники [27-29], биологические объекты и др.[30, 31]).

Актуальность темы С научной точки зрения очень актуальна задача об особенностях протекания фотохимических процессов в сильноградиентных СППС. Особенно важной она является для оптических нанотехнологий, связанных с использованием когерентного излучения, поскольку в этом случае достигаются большие градиенты светового поля во всем объеме облучаемой среды. Такие особенности должны проявляться во всех материалах при условии наличия высокоградиентного светового поля, фотопроводимости и подвижности в ионной подсистеме. Анализ такой сложной совокупности физико-химических процессов надо проводить на хорошо изученном модельном материале, в качестве которого может выступать АО КСІ.

С научно-технической точки зрения, актуальность этой работы состоит в разработке методов получения наноразмерных объектов с заранее заданными характеристиками и разработка механизмов управления их пространственным распределением для формирования РСНЦ, что является базой для создания на их основе оптических элементов для оптоэлектроники.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики и на кафедре экспериментальной физики ОНУ имени И. И. Мечникова. Тема диссертации связана с госбюджетными темами: №170 (1999-2002, номер госрегистрации 100U002862), №350 (с 2003 по настоящее время, номер госрегистрации 0103U003771).

Цель работы. Цель данной работы состоит в установлении закономерностей протекания фотостимулированных процессов, которые обеспечивают формирование регулярных структур из наночастиц в стационарных пространственно-периодических световых полях. Для достижения поставленной цели решались такие конкретные задачи:

1. Выяснение особенностей механизма формирования регулярных структур из наночастиц в аддитивно окрашенных кристаллах КСІ под действием периодических световых полей.

2. Исследование возможности управления процессом формирования РСНЦ в АО КСІ под действием стационарных пространственно-периодических световых полей.

3. Создание численно-математической модели фотоиндуцированных процессов, которые протекают в фотохромных средах в СППСР при формировании РСНЦ.

Объект исследований. Трехмерные регулярные структуры из наночентров в аддитивно окрашенных кристаллах КСІ.

Предмет исследования. Физико-химические процессы, протекающие в АО КСІ в стационарных пространственно-периодических световых полях.

Методы исследования. Для решения поставленных в работе задач были использованы экспериментальные методы голографии, спектроскопии, численно-математического моделирования.

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:

1. Установлено, что характеристики и свойства конечных продуктов фототермического преобразования F-центров - РСНЦ - зависят от геометрии формирующего их пространственно-периодического светового поля. Механизм формирования регулярных структур изменяется в зависимости от соотношения диффузионной длины фотовозбужденных центров и пространственного периода СППСР.

2. Установлено, что зависимость кинетики формирования и характеристик регулярных структур от температуры их формирования отличаются для разных пространственных периодов СППСР. Основываясь на этом, предложена методика формирования РСНЦ с заданными параметрами.

3. Установлено, что РСНЦ имеет подвижность и перемещается соответственно смещению СППСР. Предложен метод оптического перемещения РСНЦ в объеме кристалла.

4. Объяснен механизм фототермического превращения F-центров в аддитивно окрашенных кристаллах КСІ с совместно введенными

катионными и анионными примесями. Данная фотохромная система впервые применена для формирования РСНЦ под действием СППСП.

5. Установлено, что природа электронных ловушек в АО КСl, выращенных на воздухе, связана с центрами O^- и OH^- . Предложена методика управления процессом формирования РСНЦ с помощью создания таких центров путем облучения АО КСl дозированным ионизирующим излучением.

6. Создана численная модель формирования РСНЦ в СППСП, результаты расчетов по которой довольно хорошо согласуются со всеми известными экспериментальными данными. На основании этой модели было предсказано и экспериментально обнаружено явление возникновения мультисоставных РСНЦ.

Практическое значение полученных результатов. В связи с достаточной степенью общности полученных в диссертации результатов, они могут быть применены для усовершенствования создания дифракционных амплитудно-фазовых структур в фотохромных материалах и на их основе голограммных оптических элементов с оптимальными характеристиками.

Личный вклад соискателя состоит в том, что им были выполнены все расчеты, приготовление образцов для исследования, все экспериментальные результаты и их обработка. Обсуждение результатов, постановка задачи и подготовка текстов выполнены в сотрудничестве с научным руководителем и соавторами.

Апробация результатов диссертации.

Результаты, полученные в диссертации, представлялись на 1-й (Одеса, 2002) та 2-й (Чернівці, 2004 г.) Українських наукових конференціях з фізики напівпровідників, The Sixth International Conference “Correlation Optics 2003”, (Черновцы 2003 г.), The Seventh International Conference “Correlation Optics 2005”, (Черновцы 2005 г.), Третьей Всеукраинской конференции молодых ученых “Информационные технологии в науке, образовании и технике”, (Черкассы, 2003г.), Всеукраїнській конференції студентів і молодих

науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2003 (Львів, 2003), Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2004 (Львів, 2004), Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології” (Одеса, 2004), Fourth international young scientists conference on applied physics (Kyiv, 2004), VIII Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications” (Odesa, 2004).

Публікації. Результати, приведенные в диссертации, были опубликованы в пяти научных статьях в журналах и научных сборниках, признанных ВАК Украины, восьми тезисах конференций, всего 13 публикаций.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ МОДЕЛИ ФОТОТЕРМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ КВАЗИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЦЕНТРОВ В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl

1.1. Формирование КМНЦ в однородных стационарных световых полях

Беспримесные щелочно-галогидные монокристаллы прозрачны в видимом участке спектра, что обусловлено отсутствием в них электронных или фононных переходов которые отвечают интервалу энергии от 1.7 до 3.5 эВ. Окраска кристаллов вызывает создание в них дефектов, которые поглощают видимый свет. Простейшие центры окраски – это F-центры (анионные вакансии, захватившие электроны) [32]. F-центры могут создаваться ионизирующим излучением, электролитически или нагреванием кристалла в парах щелочного металла (аддитивная окраска).

При аддитивной окраске атом щелочного металла ионизируется на поверхности кристалла и отдает электрон, который диффундирует внутрь кристалла. Так как процесс окраски происходит при повышенных температурах, то вследствие наличия градиента концентрации ионы хлора диффундируют к поверхности кристалла. При этом ион металла объединяется с ионом хлора, создавая на поверхности кристалла новую молекулу, а в объеме кристалла возникает анионная вакансия (рис. 1.1). При охлаждении кристалла электроны локализуются на таких положительно заряженных анионных вакансиях, создавая F-центры.

Под влиянием фототермостимулированного воздействия на кристаллы KCl, в которых содержатся только F-центры, в них происходит разрушение F-полосы поглощения и возникновение длинноволновой полосы поглощения, обусловленной центрами коллоидного типа [33-35].

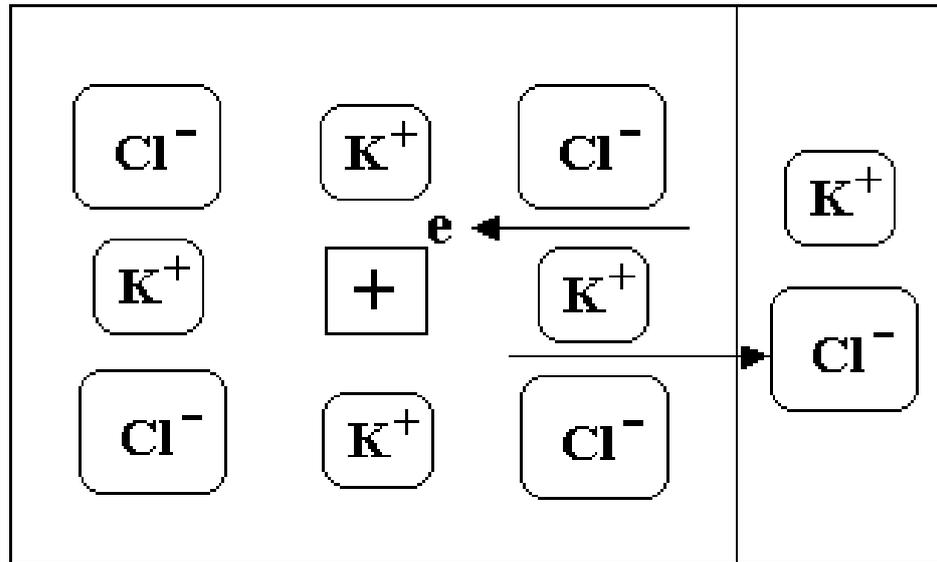


Рис. 1.1. Схема образования F-центра в процессе аддитивного окрашивания.

Образующиеся центры в зависимости от их размера и свойств разделяются на мельчайшие распределенные квазиметаллические центры и большие рассеивающие коллоидные частицы, представляющие собой частицы металлического калия в решетке KCl [36].

Теория поглощения света коллоидами была разработана Ми, а для ЩГК впервые применена Савостьяновой [37]. В работах [38-41] приводится хорошее согласие экспериментальных кривых поглощения коллоидных центров в кристаллах KCl и NaCl с расчетными по теории Ми. Компьютерный расчет спектров поглощения в кристаллах KCl:K по формулам Ми, обобщенных Шифриным для частиц различного размера радиусом 5-200 нм проведен в работе [42]. В работе [43] был проведен теоретический расчет спектров поглощения коллоидных частиц в кристаллах галогенидов серебра и ЩГК. В основном коллоидная полоса резко выражена,

но по мере увеличения размера частиц кривые поглощения смещаются в сторону больших длин волн, и увеличивается их полуширина.

Коллоидные центры отличаются от остальных центров окраски следующими специфическими свойствами, которые используются для различения коллоидной полосы поглощения:

- 1) форма коллоидной полосы поглощения не зависит от температуры;
- 2) при термическом и оптическом обесцвечивании коллоидная полоса проявляет большую стабильность;
- 3) полосы поглощения, возникающие и при аддитивном и при радиационном окрашивании, совпадают.

Коллоидные полосы в АО КСl с концентрацией F-центров 10^{17} см⁻³ и выше можно получить и без воздействия света, а только термическим путем в результате отжига кристалла при повышенных температурах [44]. Так в АО КСl с концентрацией F-центров $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ коллоидные полосы с максимумом поглощения на $\lambda=730$ нм образуются после отжига кристалла при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ в течении 1,5 часа [45]. Повышение температуры отжига приводит к сдвигу максимумов коллоидных полос поглощения в сторону длинных волн [46, 45]. При больших концентрациях F-центров ($\sim 5 \cdot 10^{18}$) можно получить коллоидные полосы, максимум поглощения которых сдвигается до ~ 800 нм, но для этого необходим длительный отжиг кристалла в темноте при температуре $\sim 400^{\circ}\text{C}$ [45]. В этом случае коллоидная природа полосы на 800 нм подтверждается рассеянием Тиндаля и электронно-микроскопическими исследованиями.

При температурах больших 450° наблюдается разрушение коллоидных полос с восстановлением F-полосы. На этом основании был сделан вывод, что коллоидные центры образуются при коагуляции F-центров.

В случае малых концентраций F-центров (меньше 10^{17} см⁻³) и низких температурах отжига (ниже $\sim 300^{\circ}\text{C}$) коагуляция F-центров в АО КСl с

образованием длинноволновой полосы поглощения с максимумом на 730 нм возможна только при совместном воздействии тепла и света [33].

Авторы [47, 44] полосу поглощения, которая образовалась после фототермического воздействия в АО КСl и максимум которой расположен на длине волны 730 нм приписывают коллоидным частицам. Но электронно-микроскопические исследования показали, что коллоидных центров в таких кристаллах нет [38]. Поэтому, наиболее коротковолновой полосе поглощения из наблюдаемых коллоидных полос поглощения (730 нм у КСl) ставят в соответствие мельчайшие центры [48], которые не вызывают эффекта Тиндаля, а проявляют себя лишь по оптическому поглощению (X-центры по Шаталову [33]).

F-X преобразование осуществляется с сохранением площадей под соответствующими полосами поглощения [34], скорость обратного термического превращения X-F сильно зависит от температуры прямой первичной реакции F-X, поэтому X-центры, полученные фототермическим воздействием при 250-300⁰С чрезвычайно устойчивы при комнатных и низких температурах.

Природа X-полос, которые не являются обычными электронно-колебательными полосами типа F-полосы, до конца не выяснена и является предметом дискуссий. Обзор состояния этого вопроса приводится в работах [34, 49, 35]. Ряд авторов [44] считает, переход от F-центров к коллоидам в решётке кристалла происходит скачком, без каких-либо промежуточных образований и X-полоса обусловлена частицами коллоидного металла. Существует также мнение, что превращение F-центров в коллоиды происходит через промежуточную молекулярную стадию и X-центры это молекулоподобные центры [50, 33, 48, 51].

Согласно модели Глаубермана [52, 53] образованию очагов новой металлической фазы внутри кристалла предшествуют квазиколлоидные состояния, которые образуются путём флуктуации концентрации анионных вакансий. В окрашенном F-центрами ЩГК флуктуация, рассматриваемая как

самостабилизирующийся процесс, приводит к тому, что часть ионов галогена, окружающего ион металла, замещается вакансиями и образуется квазиметаллический наночастица (КМНЦ), в котором ионы металла погружены в электронный газ автолокализованных электронов. При этом флуктуационная потенциальная яма должна иметь достаточное количество уровней, на которых могут автолокализовываться электроны, причем так, что в результате такого объединения электронов возникновение КМНЦ в некотором интервале температур и концентраций дефектов энергетически выгодно. Возникающая область неустойчива, решетка ионов металла в ней не соответствует по параметрам и по структуре равновесному металлу. Стабилизация образовавшегося КМНЦ может произойти за счёт неравномерного распределения электронного газа, создающего условия “квазигетерополярности”. Время жизни КМНЦ может быть достаточным для его проявления в коллоидной полосе поглощения и для процесса его роста. При достаточно большом радиусе в таком квазиравновесном центре может произойти фазовый переход к настоящей структуре и параметрам металла. На разных стадиях развития КМНЦ могут иметь заряд разного знака. На первом этапе имеет место недостаток электронов и центр ведёт себя как эффективная ловушка, в дальнейшем стабилизирующийся квазиколлоид за счёт избыточной электронной плотности приобретает отрицательный заряд. Образование КМНЦ описанного типа, по видимому, наиболее вероятно вблизи поверхности кристалла, дислокаций, у границ блоков и др., где концентрация дефектов (анионных вакансий) повышена [53].

По мнению Састри [54] образование коллоидных центров термическим путём в аддитивно окрашенных кристаллах происходит по вакансионному механизму путем туннелирования электрона на соседнюю вакансию, который объясняет увеличение скорости коагуляции при облучении кристалла в F-полосе. Састри считает, что темновые реакции коллоидообразования в ШГК осуществляются за счёт миграции F-центров в неионизованном состоянии.

Согласно представлениям Зейтца [50], коллоидные частицы возникают на молекулярной стадии процесса термической коагуляции F- центров, и стимулирующую роль в процессе слипания F- центров играют катионные вакансии.

Тизен и Скотт [55], основываясь на том, что действие света ускоряет процесс коагуляции F- центров, выдвинули два предположения: либо электроны, освобожденные из F- центров захватываются коллоидами, сформировавшимися термически ускоряя их рост, либо R'- центры, образовавшиеся фотохимически, служат “ядрами” для образования коллоидных центров. К такому же выводу приходит и Дойл [47], который также считает, что вначале должны образовываться какие-либо центры окраски, которые в дальнейшем служат ядрами для образования коллоидов. Аналогичную точку зрения высказывает и Шаталов [33].

Некоторые авторы [22] отмечают важную роль дислокаций в образовании коллоидов. В связи с этим высказано предположение, что дислокации могут генерировать коллоиды или являться местами зарождения коллоидных центров. По мнению Дуранда и др. [56, 57] это связано с тем, что при взаимодействии дислокаций образуется некоторое количество вакансий, которое, обладая достаточной подвижностью, могут образовываться кластеры, являющиеся зародышами для возникновения коллоидов. Возможен и другой процесс образования мест зарождения, предложенный Пенлей и Уатом [40]. F-центр, диффундируя вдоль дислокации и достигая зараженного уступа, сдвигает этот уступ на два иона дальше, преобразуя при этом ион щелочного металла в атом. Процесс может повториться и, наконец, дислокация может переползти, оставляя ряд атомов щелочного металла. Эти атомы могут диффундировать и соединяться, образуя первичное коллоидное ядро.

В настоящее время имеющиеся экспериментальные факты позволяют сделать вывод [34], что при темновых реакциях в аддитивно окрашенных

кристаллах основной тип диффундирующей частицы – F-центр, мигрирующий по обменному механизму. В случае же фототермического процесса коагуляция в этих кристаллах определяется миграцией нескольких типов частиц: F'-центра [58], α -центра [59], F*-центра [60] и бивакансий [61]. В зависимости от условий коагуляций в диффузии преобладает вклад того или иного центра.

И флуктуационная модель, и модель Шаталова предполагают рост коллоидов путем диффузии самих F-центров, либо анионных вакансий из близлежащих областей кристалла. Поэтому по механизму транспорта F-центров можно выделить еще одну модель коллоидообразования – бивакансионную [61]. По этой модели происходит транспортирование не самих F-центров или анионных вакансий, а бивакансий (диполонов), передвижение которых по кристаллу облегчено малой по сравнению с иными дефектами энергией их миграции [62].

Следовательно, влияние света на коллоидообразование в окрашенных кристаллах щелочно-галогидных солей является процессом многофакторным и определяемым, прежде всего, характеристиками светового поля: интенсивностью, спектральным составом излучения, поляризацией, пространственным распределением и прочими.

1.2. Влияние примесей и ионизирующего облучения на формирование КМНЦ в однородных стационарных световых полях

В чистых АО КСl, выращенных из сырья марки ОСЧ в вакууме образование коллоидов не наблюдается. Поэтому, процесс коллоидообразования в АО КСl определяется наличием в кристалле дефектов, дислокаций и, конечно же, примесей. Прежде всего, примесь может выступать в роли катализатора (зародыша) коллоидообразования, либо наоборот, ингибитора, подавляя образование коллоидов основного вещества. Помимо этого, примеси сами могут образовывать коллоиды [63].

Анионные примеси оказывают, как правило, стимулирующую роль в процессе образования коллоидов в кристалле КСl. В работах [64-68] в кристалл во время роста целенаправленно вводилась примесь OH^- , а в работе [69] и другие анионные примеси (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , O, S). Было показано, что все анионные примеси стимулируют коллоидообразование. В работах [47, 70] показано, что коллоиды образуются лишь в кристаллах, содержащих примесные ионы гидроксила OH^- . Причем известно, что эта примесь возникает при гидролизе расплава во время выращивания кристалла [71, 72]. Роль кислородосодержащих анионных примесей в процессе коагуляции F-центров сводится к следующему. В работах [73, 74] авторы высказывают предположение о том, что коллоидообразование стимулируют не сами анионные примеси, а образующиеся из них кислородные центры. Растворяясь в кристалле, кислород образует эквивалентное своему зарядовому состоянию количество анионных вакансий, которые способствуют слипанию F-центров через их прямую диффузию [36, 74]. А в работе [70] показано, что гидридные ионы, также образующиеся при гидролизе, не оказывают влияния на коллоидообразование. Другие анионные примеси воздействуют на формирование коллоидов аналогичным образом.

Двухвалентные катионные примеси Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} оказывают сложное влияние на коагуляцию в зависимости от введенной в кристалл концентрации примеси [75]. По теории Глаубермана наибольшие флуктуации плотности F-центров в кристаллах происходит в местах нарушения кристаллической структуры. Поэтому, следовые количества двухвалентной примеси ускоряют образование коллоидов [76], являясь центрами возмущения внутрикристаллического поля. Наличие же заметной концентрации её сильно тормозит коагуляцию F-центров [77]. Джейн и Соота считают, что коллоиды не образуются, если концентрация F-центров меньше или равна концентрации катионной примеси [76].

В кристаллах с двухвалентными катионными примесями создание радиационных коллоидных центров также не наблюдается [36]. Однако в таких кристаллах резко увеличивается эффективность генерации F-центров [78]. Авторы [73] объясняют влияние катионных примесей следующим образом: при взаимодействии катионов с присутствующими в кристалле анионами образуются комплексы типа CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. Тем самым уменьшается число центров (анионных примесей), стимулирующих коагуляцию F-центров.

Не все двухвалентные катионные примеси препятствуют коллоидообразованию. По данным авторов [79-81] в кристаллах с примесью Cd, Pb, Mn концентрация коллоидных центров увеличивается при большой концентрации примесей. Примеси Pb и Mn являются центрами захвата дырок и электронов в зависимости от условий облучения при фотохимической окраске. Предполагается [22], что в кристаллах выращенных на воздухе происходит реакция типа $\text{Cd}^{++} \rightarrow \text{Cd}^+$. Расчеты показывают, что в случае Ca такая реакция значительно менее вероятна, что объясняет значительно большую способность Ca подавлять образование коллоидов.

В кристаллах с комбинированными анионными и катионными примесями образования коллоидных частиц не происходит [73]. Тормозящее влияние катионных примесей в сочетании с анионными объясняется тем, что

они осаждают анионные примеси в осадок и выводят, таким образом, центры, стимулирующие коагуляцию. В работе [82] показано, что совместное введение примеси Са и ОН в разных стехиометрических пропорциях приводит к появлению пиков поглощения в инфракрасной области спектра. Эти пики авторы связывают с появлением соединений типа Са(ОН)₂.

Влияние примесей щелочных металлов, меди, талия, серебра на процессы коагуляции F-центров изучалось в работах [34, 83-86]. Для примесей натрия характерно образование сплавного коллоида, причём положение полосы поглощения коллоидов определяется концентрацией примеси – при больших концентрациях примеси натрия полоса поглощения смещается при повышении температуры в сторону коротких длин волн вплоть до 560 нм [83], что может соответствовать поглощению, обусловленному мельчайшими коллоидными центрами натрия. Для ЩГК с примесями Тl, Ag, Cu и др. [87] установлено, что сначала происходит образование примесных коллоидных центров и лишь потом – основного вещества [63].

Влияние ионизирующего облучения на коллоидообразование рассматривается в рамках воздействия ультрафиолетового, рентгеновского и γ -облучения на свойства центров окраски. Прежде всего, ионизирующее излучение вызывает непосредственное возникновение окраски кристаллов [20]. В аддитивно окрашенных образцах рентгеновское и γ -облучения вызывает возникновение дополнительных термически неустойчивых центров окраски [31, 88]. В работе [89] показано, что образование коллоидов возможно не только при адекватной обработке кристаллов, но и при их облучении кристаллов ионизирующим излучением. При радиационном облучении существенным условием коллоидообразования помимо дозы облучения, является интенсивность облучения и наличие примесей. В результате облучения равновесная концентрация F-центров должна быть больше некоторой критической [36]. Необходимость критической дозы для начала коагуляции связана с

образованием определенного числа F-центров, создающих нужную степень пересыщения твердого раствора. Концентрация F-центров, измеренная при критических дозах, совпадает с концентрацией F-центров в АО кристаллах, необходимой для начала коагуляции [90]. Влияние ультрафиолетового излучения изучалось в работе [91] и сводится к диссоциации гидроксильных ионов и образованием кислородных центров, стимулирующих образование коллоидов.

Принципиальное отличие радиационного коллоидообразования от подобного процесса в аддитивно окрашенных кристаллах заключается в кинетике роста коллоидальной частицы. При определенных дозах и температурах устанавливается равновесие между процессом коагуляции, приводящем к обеднению кристалла F-центрами, и процессом радиационного образования новых F-центров. Об этом свидетельствуют данные о кинетиках роста F- и X-полос [90].

Таким образом, вследствие того, что процесс формирования КМНЦ в АО КСІ определяется наличием примеси и воздействием ионизирующего облучения, актуальной задачей является установление возможности управления процессом формирования РСНЦ из КМНЦ в АО КСІ под действием стационарных пространственно-периодических световых полей

1.3. Формирование КМНЦ в АО КС1 под воздействием стационарных пространственно-периодических световых полей

Освещение кристалла, содержащего свободные носители заряда с различной подвижностью неоднородным световым полем вызывает возникновение градиента концентраций неравновесных носителей тока. Возникающие при этом токи диффузии нарушают локальную электронейтральность кристалла и приводят к появлению в кристалле локальных электрических полей [92, 93]. Это явление и называется эффектом Дембера. Природа данного феномена в возникновении объемного заряда из-за различия подвижностей электронной и дырочной подсистем. Причем, как показано в [92, 93] эффект Дембера может быть как продольным, так и поперечным. То есть, напряженность возникающего при этом локального электрического поля может быть направлена и по толщине, и вдоль поверхности образца соответственно, если волновой вектор электромагнитной волны перпендикулярен поверхности кристалла.

Рассмотрим продольный эффект Дембера [93]. Пусть у нас имеется образец полупроводника толщины d , на который падает пучок света перпендикулярно поверхности. Тогда, если показатель поглощения α не мал по сравнению с $1/d$, то из-за неоднородной освещенности возникает неоднородное распределение избыточных неравновесных носителей заряда, вследствие чего возникает диффузионный ток. Как показано в [92], разность потенциалов между освещенной и темной гранями кристалла при условии $\alpha d \gg 1$ и $d \gg L$ выражается следующим образом:

$$V = V_H \left(\frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \right) \quad (1)$$

где L – диффузионная длина, V_H – разность потенциалов при очень больших значениях α . Эта разность потенциалов V называется фото-ЭДС Дембера или диффузионной фото-ЭДС.

Похожим образом возникает и поперечный эффект Дембера [92]. Возьмем достаточно длинный полупроводниковый образец, часть которого при $x < 0$ освещается светом интенсивности I , в результате чего в этой области равномерно генерируются неравновесные носители. При $x > 0$ освещение отсутствует. В точке $x = 0$ проходит резкая граница света и тени. В результате освещения в освещенной области возникают неравновесные электроны, диффузия которых в темную часть приводит к повышению концентрации и в этой части. Как показано в [92], ЭДС Дембера в случае низкого уровня возбуждения равна:

$$V = \frac{kT}{e} \frac{(\Delta n)_{x = -\infty}}{n_0} \quad (2)$$

где n_0 – равновесная, а Δn – неравновесная концентрация электронов. В общем же случае, ЭДС Дембера равна:

$$V = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{\Delta n}{n_0} \right) \quad (3)$$

Важным моментом является то, что данная ЭДС тем больше, чем больше разность подвижностей электронов и дырок и при равенстве подвижностей ЭДС Дембера равна нулю.

Т.о., разделение заряда и возникновение локальной фотоЭДС в полупроводнике происходит из-за различной подвижности электронной и дырочной подсистем.

Подобные процессы наблюдаются и в аддитивно окрашенных кристаллах KCl, которые по своим электрическим свойствам являются высокоомными полупроводниками n-типа. Отличительной особенностью данных процессов в АО KCl является тот факт, что роль дырочной подсистемы здесь играет ионная подсистема, связанная с анионными вакансиями.

Для описания фотостимулированных явлений в АО кристаллах KCl в СППСР раньше использовали феноменологическую модель, по которой под влиянием СППСР в максимумах его интенсивности происходит

преобразование F-центров окрашивания в X-центры. Далее, совершенно естественно было предположить, что F-центры из областей минимумов интенсивности диффундируют в максимумы и коагулируют в этих областях. Получаемая регулярная структура из квазиметаллических наночентров (РСНЦ) является трехмерной дифракционной решеткой (или элементарной голограммой) в смысле дифракционных проявлений взаимодействия со световым полем [94-96]. Распределение X-центров относительно СППСП является синфазным (т.е. центры окраски концентрируются в максимумах интенсивности светового поля). Данная модель совершенно не акцентировала внимания на возникновении локального разделения электрического заряда между максимумами и минимумами интенсивности света вследствие эффекта Дембера. Такая модель формирования РСНЦ называется диффузионной [97-101].

В дальнейшем, в нашей лаборатории были получены экспериментальные данные, которые не укладываются в эту модель, более того, во многом её исключают [102-107]. Это следующие факты.

1. По методике, разработанной в нашей лаборатории [107], было исследовано изменение коэффициента поглощения в элементарных голограммах (дифракционных решетках, сформированных из X-центров). По результатам этого исследования установлено, что в элементарной голограмме X-центры расположены лишь в минимумах интенсивности света и отсутствуют в его максимумах, что противоречит диффузионной модели (рис. 1.2).

2. Экспериментально было обнаружено, что формирование РСНЦ происходит в 3 этапа. Для объяснения этого факта предполагается, что на первом этапе F-центры в минимумах интенсивности света остаются неизменными, а в максимумах переходят в X-центры (аналогично [108]). на втором этапе, в результате того, что из-за формы профиля интенсивности света она не равна нулю во всех точках кристалла, а также благодаря засветке рассеянным светом F-центры коагулируют в центры X-типа также и в

минимумах интенсивности. На третьем этапе предположительно реализуется такой механизм: происходит процесс перераспределения X-центров между минимумами и максимумами СППСП, в результате которого все X-центры концентрируются в минимумах СППСП (а не в максимумах, как считалось ранее – распределение X-центров относительно СППСП становится противофазным), в максимумах образуются слои обесцвеченного кристалла.

3. Была обнаружена немонотонная зависимость максимально достижимой дифракционной эффективности получаемых трехмерных дифракционных решеток от температуры формирования: при повышении температуры формирования до 280°C максимально достижимая дифракционная эффективность решеток резко возрастала, а при дальнейшем повышении температуры формирования, также резко снижалась (рис. 1.3).

4. Было установлено, что формирование РСНЦ с высокой дифракционной эффективностью происходит лишь в кристаллах, которые содержат достаточно глубокие электронные ловушки (их глубина должна была быть намного больше kT и не меньше $0,45$ эВ в кристаллах KCl).

С помощью диффузионной модели возможно объяснить диффузию F – центров к узлам интерференционной картины и их коагуляцию там, но не возможно объяснить все другие наблюдаемые факты.

Таким образом, для объяснения всех выше сказанных фактов, была построена следующая чисто феноменологическая модель фототермического преобразования квазиколлоидных наночастиц, которая была названа диффузионно-дрейфовой [109, 110, 29]. Её содержание следующее.

Под влиянием света СППСП F – центры, локализованные в его пучностях, диссоциируют на α – центры и электроны. Электроны, как более подвижные частицы диффундируют к минимумам и захватываются существующими там ловушками, которые термически не освобождаются.

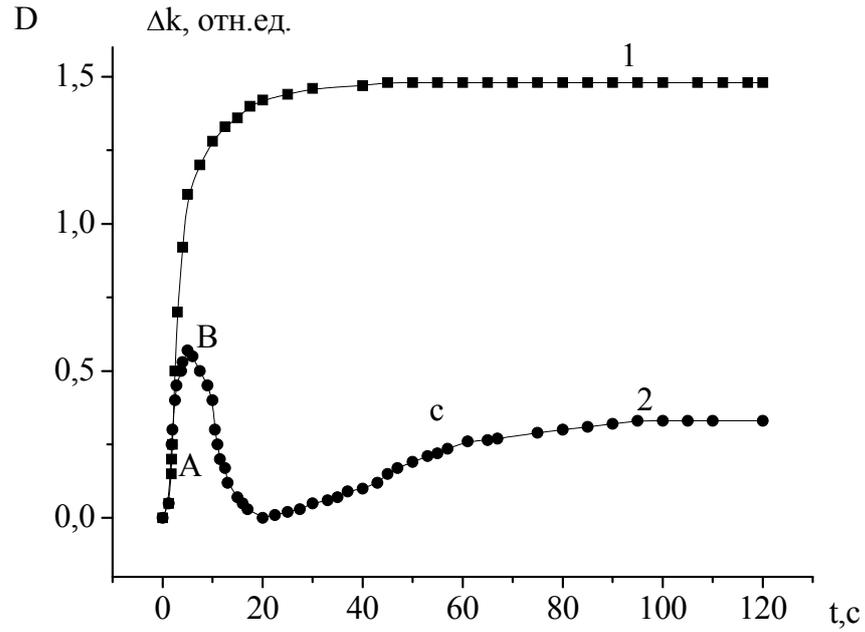


Рис. 1.2. Кинетика изменения средней оптической плотности D (1) и разности показателя поглощения Δk между минимумами и максимумами СППСП (2) при формировании РСНЦ в X-полосе поглощения [29].

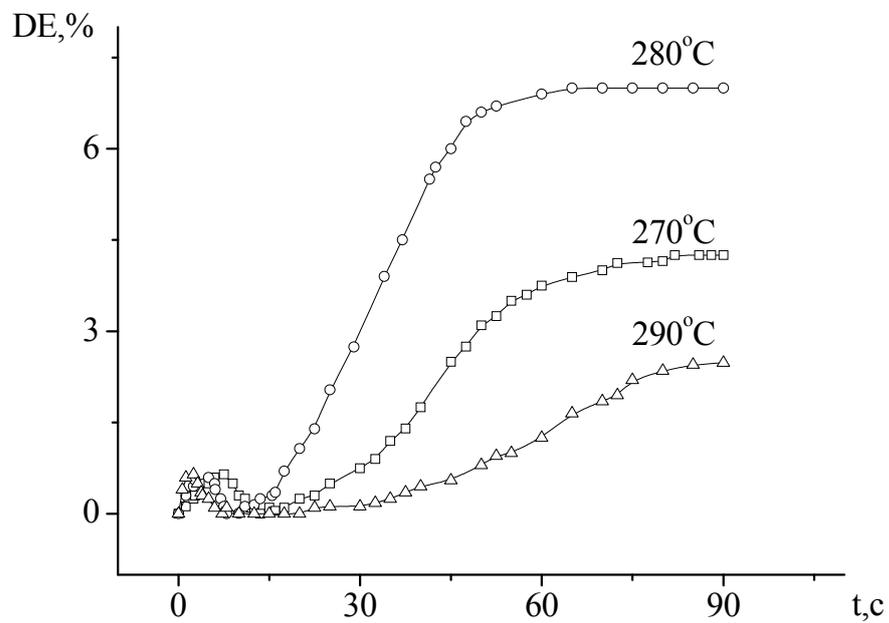


Рис. 1.3. Зависимость максимально достижимой дифракционной эффективности получаемых трехмерных дифракционных решеток от температуры формирования [109].

В результате этого образуется электрическое поле, вектор напряженности которого направлен к минимумам, т.е. возникает ЭДС Дембера. Под влиянием обозначенного электрического поля анионные вакансии начинают дрейфовать к минимумам и там коагулировать с F – центрами, образуя X – центры. При этом в областях минимумов образуются новые ловушки, которые являются продуктом коагуляции F – центров. При этом количество захваченных электронов в минимумах возрастает, и процесс дрейфа анионных вакансий приобретает лавинообразный характер и кривая зависимости этого процесса имеет характерную S-образность.

Подвижность анионных вакансий достигает необходимых для активных миграций значений за счёт повышения ($\approx 280^{\circ}\text{C}$) температуры.

Эта модель является достаточно универсальной, т.к. подобные процессы были отмечены и в других материалах, например, в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, жидких кристаллах и даже биологических объектах.

Данная модель позволила объяснить всю совокупность обнаруженных экспериментальных фактов. Однако остались открытыми ряд важнейших проблем. Среди них следующие:

1. Предложенная модель является феноменологической и, хотя показывает качественное совпадение с экспериментальными данными, не имеет никаких расчетных подтверждений.
2. Полностью отсутствуют данные о природе центров первичного захвата электронов, ответственных за начальную стадию формирования квазиметаллических наночентров под воздействием стационарных пространственно-периодических световых полей.
3. Не были проведены систематические исследования о влиянии внешних факторов (таких как температура кристалла, пространственный период СПСП, облучение ионизирующим

излучением, легирование примесями) на процесс формирования КМНЦ в СППСП.

Таким образом, можно заключить, что существуют умозрительные предположения, с помощью которых феноменологически объяснены явления, протекающие в аддитивно окрашенных кристаллах КС1 в СППСП, но полностью отсутствуют подробные исследования и какие бы то ни были расчетные работы. Следовательно, актуальной является задача математического обсчета данного явления с целью выяснить подробности протекающих процессов. Ввиду того, что фототермостимулированное преобразование и перераспределение наночастиц сопровождается локальным разделением электрического заряда вследствие ЭДС Дембера, то есть является многофакторным диффузионно-дрейфовым процессом, практически единственным методом расчетов является метод численного моделирования.

К тому же совершенно отсутствуют данные по кинетике и динамике образования и эволюции КМНЦ в различных условиях, совершенно нет результатов об оптимальных условиях формирования РСНЦ в СППСП.

Все обозначенные проблемы требуют дополнительных исследований, которым и посвящена настоящая работа.

Глава 2

**МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ**

2.1. Получение и подготовка образцов для исследования

В настоящей работе использовались монокристаллы KCl, выращенные на воздухе методом вытягивания из расплава (Чохральского) [111]. Среди множества способов получения монокристаллов ЩГК (выращивание из растворов или расплавов, выращивание из газовой фазы), это один из самых распространенных методов выращивания. Сырье, примененное для выращивания кристаллов, соль KCl марки ОСЧ, перед употреблением просушивалась. Примеси вводились в шихту непосредственно перед расплавлением в виде соответствующих хлористых соединений. Схема установки для выращивания щелочно-галогидных монокристаллов изображена на рис. 2.1. Установка состоит из шахтной печи марки ШОЛ-11 диаметром 120 мм, вытяжного устройства и блока контроля температуры. Вытяжное устройство – это вращающийся шток с кристаллодержателем. Скорость подъема штока может изменяться от 1 до 20 мм/час. С помощью термопар контролировалась температура расплава и автоматически поддерживалась на заданном уровне при помощи ЭПВ, термопары были размещены у днища и с боков тигля. Сам расплав приготавлился в алуновом тигле. Охлаждение производится с помощью теплопроводящего стержня, на конце которого располагается погружённый в расплав кристалл-затравка. При осуществлении медленного подъёма стержня происходит постепенный рост кристалла, что приводит к получению большого монокристалла.

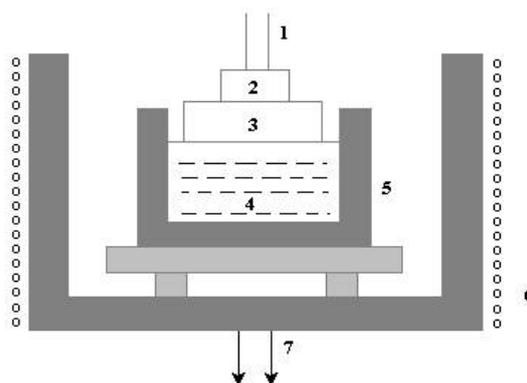


Рис. 2.1. Схема установки для выращивания ЦГК.

1 – вытяжной шток, 2 – водоохлаждаемый кристаллодержатель, 3 – растущий кристалл, 4 – расплав, 5 – алуновое тигель, 6 – шахтная печь марки ШОЛ – 11, 7 – термopара.

При выращивании кристалла важным вопросом являются условия, при которых кристалл имел бы наименьшее количество дефектов и внутренних напряжений. Форма и совершенство полученного кристалла, в первую очередь, определяются градиентами температуры по диаметру тигля и перпендикулярными границе роста в непосредственной близости от затравки. В качестве затравки применялись кристаллы, выколотые из центральной, наименее дефектной части монокристалла. На начальной стадии роста, при введении затравки в расплав, температура расплава устанавливалась несколько выше температуры плавления: этим достигалось оплавление поверхности затравки для уверенности, что рост кристалла начнется на чистой поверхности.

Температурные условия подбирались так, чтобы происходил непрерывный рост кристалла без отрыва от поверхности расплава, и чтобы диаметр выращиваемого монокристалла составлял 50-60 мм. Оптимальными были следующие условия: скорость вытягивания – 7-8 мм/час, скорость вращения – 3 оборота в минуту, температура расплава контролировалась так, Выращивание начинают, снижая температуру расплава, точность поддержания температуры в процессе роста составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$. В конце роста

скорость выращивания увеличивается, что ведёт к отрыву кристалла от расплава. После того как рост кристалла остановился, его медленно охлаждают (в течении ~15 часов). В результате были получены прозрачные кристаллы, не содержащие двойников. Применялись также особо чистые кристаллы КС1, выращенные по методу Стокбаргера из сырья марки ОСЧ, дополнительно очищенного зонной плавкой. Рост происходил в откаченной кварцевой ампуле диаметром 30 мм, для уменьшения адгезии, покрытой изнутри, тонким слоем графита. В результате полученные кристаллы не содержали существенных дефектов.

Полученные после роста щелочно-галогидные кристаллы были прозрачны в широком спектральном интервале.

Мы применяли аддитивный метод, дающий устойчивую окраску. Он заключается в прогреве кристалла при высокой температуре в парах щелочного металла. В результате этого с поверхности кристалла начинается миграция внутрь кристалла электронов и анионных вакансий, образующих F-центры, а на поверхности кристалла образуются новые слои кристалла (рис. 1.1). Температура должна быть не менее 450°C : это надо для того, чтобы достигалась достаточная ионная подвижность. Окраска при этом оказывается устойчивой так как дырочные центры не образуются, а в кристалле создается стехиометрический избыток металла.

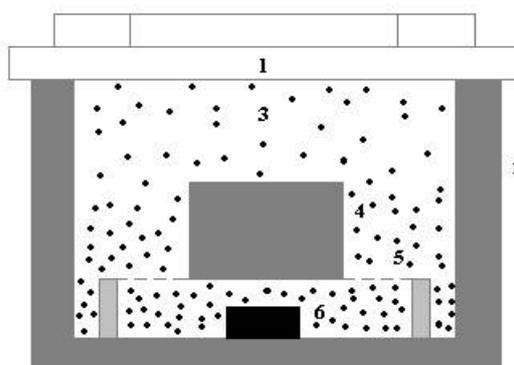


Рис. 2.2. Металлическая ампула для окрасивания ЩГК.

1 – закручивающаяся уплотнительная пробка, 2 – металлическая

ампула, 3 – пары щелочного металла, 4 – окрашиваемый кристалл, 5 – опорный столик, 6 – щелочной металл.

Методика окрашивания кристалла была следующей. Капсулу со щелочным металлом и подготовленные блоки кристалла помещались в металлическую ампулу (рис. 2.2). Ампула герметически завинчивалась, затем помещалась в шахтную печь и выдерживалась при температуре 600°C . Время окраски изменялось в зависимости от размеров блока, и при толщине блока 10 мм составляло 8 часов. Кристалл за это время окрашивался равномерно по всему объёму. Затем после завершения процесса ампула охлаждалась до комнатной температуры в течении 1 часа. Извлеченные из ампулы блоки окрашенного кристалла раскалывались на отдельные элементы $\approx 10 \times 10 \times 0,8$ мм³. Использованным количеством щелочного металла определялась плотность окраски. В том случае если она являлась слишком большой, кристалл отжигался в печи при $T \sim 450^{\circ}\text{C}$ до достижения требуемой оптической плотности. Окрашенные образцы шлифовались при помощи шлифовальных порошков М-7 – М-27 в глицериновой среде и затем полировалась пастой «Полирит». На следующем этапе образцы подвергались дополнительному отжигу при температуре $T > 350^{\circ}\text{C}$ в течении 30 мин. для уничтожения коллоидных центров, а затем закаливались на медной плите.

Подготовленные таким способом образцы готовы для записи. Описанная процедура выращивания и обработки образцов не является чрезвычайно сложной и при массовом производстве подобные элементы должны быть достаточно дешевыми, так как могут изготавливаться на стандартном оборудовании и без применения дорогих и дефицитных материалов.

2.2. Методика стабилизации пространственно-периодического светового поля и определения характеристик формирующейся под действием такого поля структуры в фотохромных системах

На практике для создания стационарного пространственно-периодического светового поля наиболее удобно использовать интерференционное световое поле, сформированное по голографической методике [15], что и было сделано в данной работе. Основной трудностью при работе с СППСП является обеспечение его пространственной стабильности на протяжении всего времени эксперимента. Нестабильность приводит к искривлению профиля штриха образующейся РСНЦ, появлению перекрестных и интермодуляционных шумов и, в конечном счете, к затиранию РСНЦ [112]. Обычно с целью стабилизации СППСП (интерференционной картины) применяют массивные голографические столы с вибрационной развязкой, массивные элементы крепления оптики с малым коэффициентом температурного расширения (инвар, кварц) и т.д. Однако этих мер оказывается недостаточно, поскольку неизбежно возникающие при повышенных температурах конвекционные потоки воздуха вызывают случайные смещения интерференционной картины, что существенно ухудшает качество регулярных структур или даже вообще делают запись невозможной.

Очевидно, оптимальным методом в этом случае будет применение системы активной стабилизации периодического светового поля, обеспечивающей стабилизацию разности фаз формирующих СППСП пучков во время формирования [113, 114]. В применяемых до сих пор методах такой активной стабилизации основную роль выполняют отдельные интерферометры, в которые отводится часть энергии записывающих пучков и позволяющие отслеживать изменение разности фаз в пучках. Эти изменения можно компенсировать с помощью схем управления, с которыми

сопряжены интерферометры, например [113]. Здесь уже недостатком является очевидное усложнение схемы записи, а также то, что оптические пути в схеме записи и контрольном интерферометре не могут быть полностью идентичными, а, следовательно, компенсация флуктуаций разности фаз не может быть полной.

В данной работе была использована разработанная в нашей лаборатории схема активной стабилизации, ориентированная на применение для фотохромных светочувствительных сред, в которых запись является динамической, т.е. дифракционная решетка появляется непосредственно в процессе формирования РСНЦ [115]. Периодическая структура, образовавшаяся в процессе такой записи, сразу начинает взаимодействовать с формирующими пучками, что и позволяет получать информацию, необходимую для пространственной стабилизации СППСП. Таким образом, в использованном методе активной стабилизации роль интерферометра выполняет сама схема записи, а элементом смещения в тестовом интерферометре является записываемая структура. Это упрощает метод и делает возможным практически полную компенсацию случайных изменений разности фаз в записывающих пучках. Принципиальная схема данного метода стабилизации показана на рис. 2.3.

Взаимодействие СППСП, образованного падающими пучками с формируемой амплитудно-фазовой РСНЦ, подробно рассмотрено в [107, 114] на примере записи элементарной голограммы (объемной дифракционной решетки), то есть когда записывающие пучки равной интенсивности I_0 (рис. 2.3) характеризуются плоским фронтом. В этом случае при изменении разности фаз $\Delta\varphi$ между пучками I_0 интерференционная картина смещается относительно записываемой решетки, что приводит к перераспределению энергии в выходящих пучках I_1 , I_2 (рис. 2.3). Если времена, за которые происходят колебания разности фаз $\Delta\varphi$ малы по сравнению с общим временем записи решетки (т.е. решетку можно считать стабильной), то зависимости $I_1(\Delta\varphi)$ и $I_2(\Delta\varphi)$ описываются следующими выражениями

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right) [ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos\Delta\varphi - \sin2\nu \sin\Delta\varphi] \quad (2.1)$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right) [ch2\nu_a - sh2\nu_a \cos\Delta\varphi + \sin2\nu \sin\Delta\varphi] \quad (2.2)$$

$$\text{где } \nu_a = \frac{\Delta\alpha_0 T}{2\cos\vartheta}; \quad \nu = \frac{\pi\Delta n_0 T}{\lambda\cos\vartheta}$$

здесь $\bar{\alpha}$ – средний коэффициент поглощения в голограмме; T – толщина голограммы; Δn_0 и $\Delta\alpha_0$ – амплитуды изменения показателя преломления и коэффициента поглощения соответственно; λ – длина волны формирующего света; 2ϑ – угол между формирующими пучками, $d = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$ – пространственный период РСНЦ.

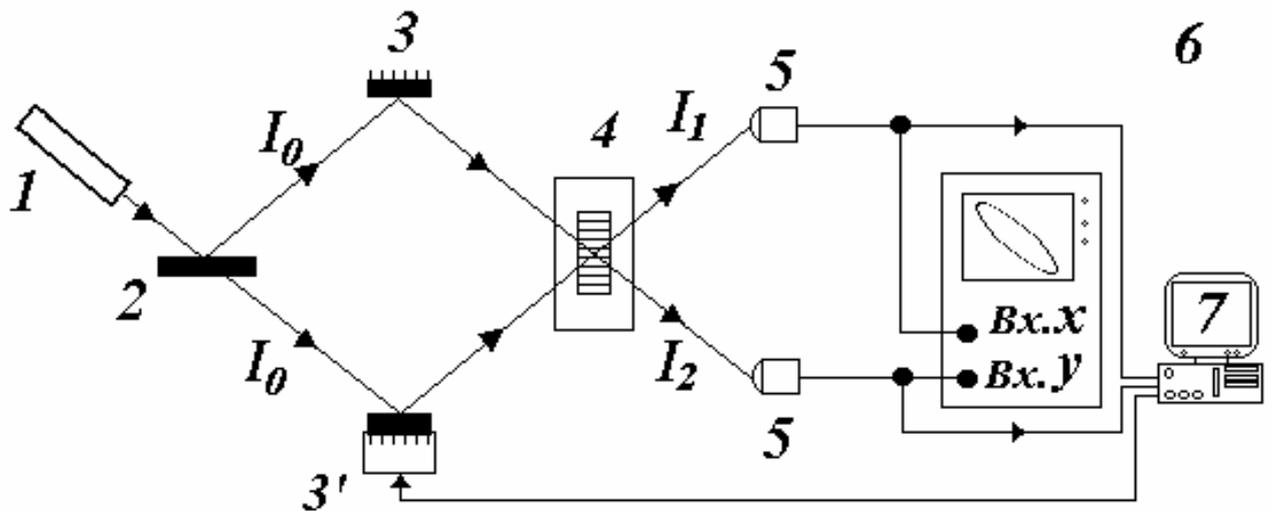


Рис. 2.3. Принципиальная схема пространственной стабилизации СПСП при регистрации РСНЦ.

1 – лазер; 2 – делитель; 3 – зеркало, 3' – зеркало, укрепленное на пьезокерамике; 4 – термостат с фотохромным образцом, 5 – фотодиоды; 6 – осциллограф; 7 – анализатор (компьютер с устройством управления пьезокерамикой 3').

Анализ зависимости величин I_1 и I_2 от фазового рассогласования $\Delta\varphi$ между записывающими пучками может выполняться как визуально (в этом случае необходимо подать сигналы с фотодиодов 5 и 6 на входы X и Y осциллографа (см. рис. 2.3), так и с помощью компьютерной обработки в соответствии с формулами (2.1) и (2.2).

Как было показано в [107] при изменении разности фаз $\Delta\varphi$ от 0 до 2π траектория, которую будет описывать конец вектора I (луч на экране осциллографа (рис. 2.3), будет эллипсом (рис. 2.4).

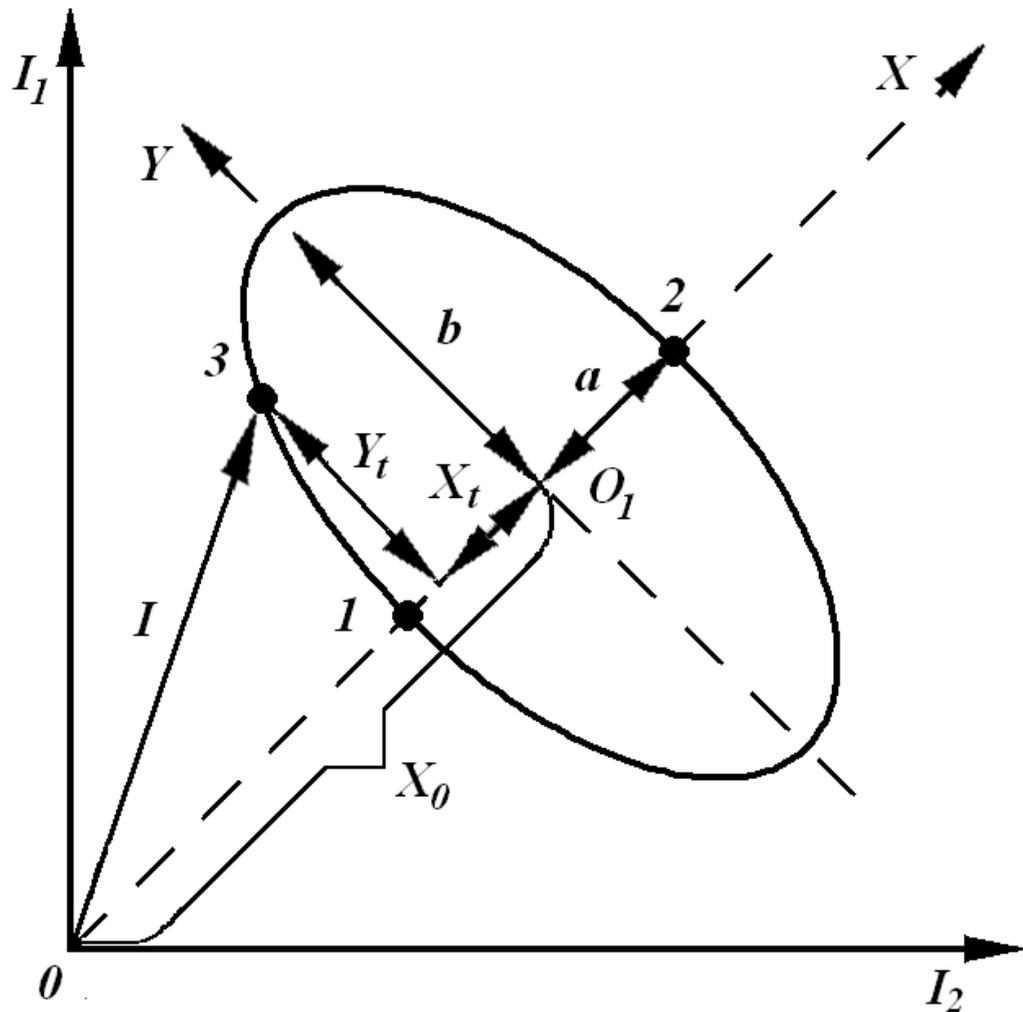


Рис. 2.4. Траектория, описываемая лучом осциллографа 6 (рис. 2.3) при изменении фазового рассогласования $\Delta\varphi$ от 0 до 2π .

Если перейти к координатной системе, в которой ось X совпадает с линией OO_1 , а начало координат перенесено относительно точки O на расстояние $OO_1 = x_0$, где

$$x_0 = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right]ch2\nu_a,$$

то уравнение эллипса принимает канонический вид

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

а параметры эллипса определяются формулами:

$$a = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right]sh2\nu_a,$$

$$b = \sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right]\sin 2\nu.$$

Как видно отсюда, величина полуоси a пропорциональна амплитудной составляющей РСНЦ (модуляции коэффициента поглощения, а b – фазовой (модуляции показателя преломления).

Координаты произвольной точки 3 на эллипсе (рис. 2.4) (положение луча на экране осциллографа) зависит от фазового рассогласования $\Delta\varphi$ и задаются выражениями

$$x = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right]sh2\nu_a \cos \Delta\varphi$$

$$y = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}T}{\cos\vartheta}\right]\sin 2\nu \sin \Delta\varphi$$

В данном случае сбой в работе системы стабилизации может произойти в результате скачкообразного изменения разности фаз $\Delta\varphi$ более чем на $\pi/2$. Для контроля этого можно использовать кратковременные преднамеренно создаваемые управляющим напряжением малые сдвиги $\Delta\varphi$, которые

позволяют проверить, находится ли луч I в положении максимума или минимума, и в случае необходимости скорректировать его положение.

Дополнительные трудности возникают при записи чисто фазовых или чисто амплитудных голограмм.

Чисто фазовая голограмма – эллипс вырождается в прямую, вытянутую вдоль оси Y (полуось a эллипса (рис. 2.4) равна нулю) и состояния со сдвигом разности фаз 0 или π отличить невозможно. Рабочие точки 1 и 2 совпадают с точкой O_1 (рис. 2.4). В этом случае коррекцию разности фаз $\Delta\varphi$ необходимо производить достаточно часто, чтобы флуктуация $\Delta\varphi$ не превысила $\pi/2$.

Чисто амплитудная запись – эллипс вырождается в прямую, вытянутую вдоль оси X (полуось b эллипса (рис. 2.4) равна нулю). Хотя в данном случае состояния со сдвигом разности фаз 0 и π отличаются друг от друга (в первом случае интенсивности прошедших лучей I_1 и I_2 максимальны, в другом – минимальны). Однако поддержание рабочей точки в указанных пределах лишь выравниванием интенсивностей I_1 и I_2 недостаточно, поскольку интенсивности I_1 и I_2 для чисто амплитудной записи равны друг другу при любом фазовом рассогласовании $\Delta\varphi$ между записываемыми пучками. В этом случае для распознавания положений точек 1 и 2 необходимо постоянно использовать небольшую модуляцию фазы одного из лучей. Рабочей точкой для позитивной записи будет точка, в которой интенсивности пучков максимальны, для негативной – минимальны.

На рис. 2.5 кривой А показан эллипс, возникающий при позитивной записи амплитудно-фазовых голограмм в аддитивно окрашенных кристаллах KCl ; кривой В – траектория, возникающая при позитивной чисто амплитудной записи в аддитивно окрашенных кристаллах KBr ; кривой С – траектория, возникающая при чисто фазовой записи в материалах состава As_xS_y с избытком серы. Области рабочих точек для всех трех случаев выделены на рис. 2.5 прямоугольниками. Следует отметить, что для некоторых сред при изменении длины волны записывающего света характер записи может измениться с позитивной на негативную или наоборот. Для

негативной записи рабочей будет диаметрально противоположная точка 1 на рис. 2.4.

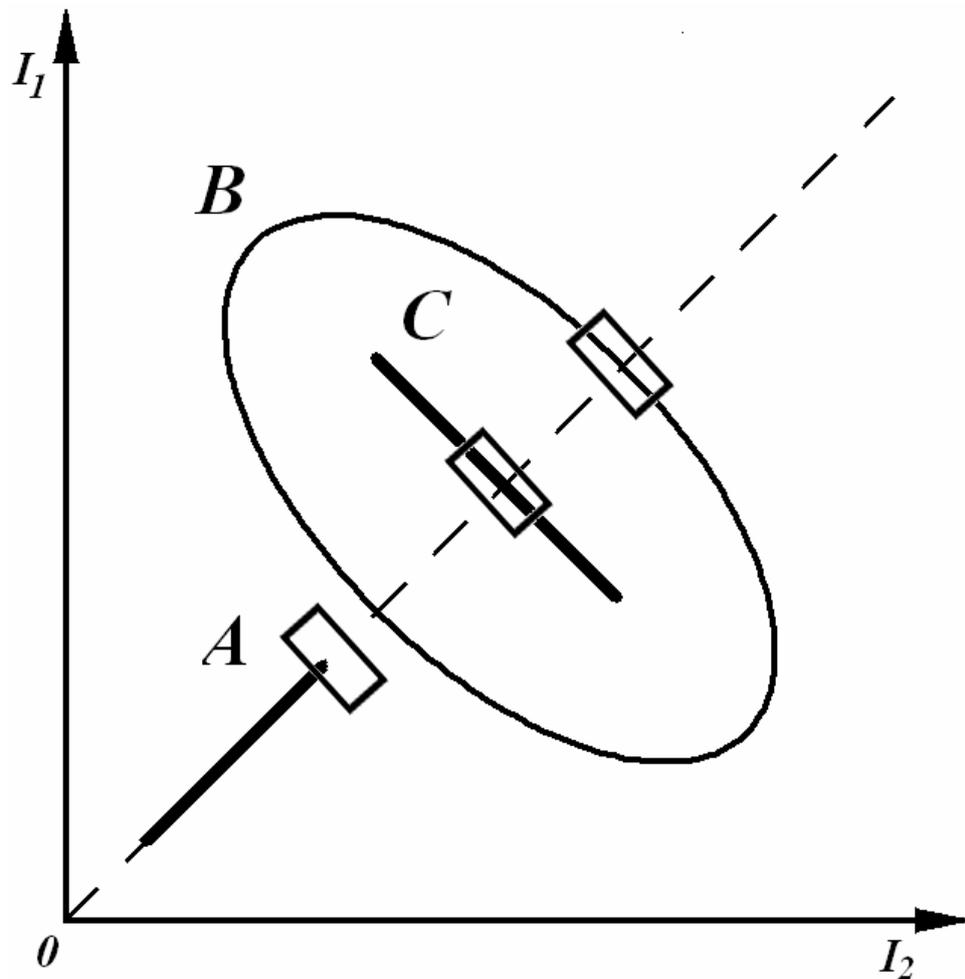


Рис. 2.5. Траектории луча осциллографа при изменении разности фаз от 0 до 2π при записи голограмм излучением He-Ne лазера ($\lambda=632.8$ нм):

Кривая А: позитивная амплитудно-фазовая запись в кристалле КС1 на основе F-X преобразования. Температура записи 260°C .

Кривая В: чисто амплитудная позитивная запись в кристалле КВr на основе F-X преобразования. Температура записи 180°C .

Кривая С: чисто фазовая запись в материале As-S с избытком серы. Температура записи 100°C .

Области рабочих точек выделены прямоугольниками.

Измеряя значения “а”, “b” и “ X_0 ” можно определить амплитудную и фазовую модуляции, а также изменение среднего показателя поглощения $\overline{\Delta\alpha}$ в РСНЦ.

Фазовое смещение $\Delta\Psi$ формируемой РСНЦ относительно формирующего пространственно стабильного светового поля можно установить, если искусственно введенное фазовое рассогласование между формирующими пучками света сделать равным нулю ($\Delta\varphi=0$). В этом случае луч осциллографа будет находиться в определенной точке эллипса (например, в точке 3, см. рис. 2.4), координаты которой X и Y вычисляются по формулам:

$$X_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right] sh(2\nu_\alpha) \cos(\Delta\psi_\alpha)$$

$$Y_t = -\sqrt{2}I_0 \exp\left[-\frac{2\bar{\alpha}L}{\cos\theta}\right] \sin(2\nu) \sin(\Delta\psi_\alpha)$$

Отсюда с учетом предыдущих выкладок получаем:

$$\Delta\psi_\alpha = \operatorname{arcth} \left[\frac{X_t a}{Y_t b} \right]$$

Из (21) вытекает, что в точке 1 (рис. 2.4) $\Delta\Psi_\alpha=0$, в точке 2, $\Delta\Psi_\alpha=\pi$. Таким образом, мы получили возможность регистрировать изменения $\Delta\alpha$ (амплитудной составляющей части) и Δn (фазовой составляющей) и $\Delta\Psi$ непосредственно в процессе формирования, и получать информацию о физических процессах, которые вызывают формирование регулярной структуры.

Если же перекрыть один из формирующих пучков света, то другой пучок будет испытывать дифракцию на уже существующей регулярной структуре. Измеряя с помощью тех же фотодетекторов интенсивности прошедшего сквозь образец и дифрагировавшего пучков света, можно

определить относительную дифракционную эффективность образованной структуры:

$$\eta = I_d / (I_d + I_{\text{п}}) * 100\%,$$

где I_d – интенсивность дифрагировавшего пучка, $I_{\text{п}}$ – интенсивность прошедшего пучка света).

Используемый метод определения модуляций показателей поглощения и преломление является эксклюзивным в настоящее время методом динамического определения этих характеристик.

2.3. Методика измерения глубины залегания электронных ловушек в щелочно-галогидных кристаллах с центрами окраски

Фотопроводимость в АО ЩГК при освещении светом из F-полосы поглощения возникает вследствие оптического возбуждения F-центра из основного состояния в первое возбужденное состояние F* (расположенный на 0,2 В ниже дна зоны проводимости) и последующего термического возбуждения электрона в зону проводимости. Если в кристалле присутствуют глубокие ловушки, то часть электронов может захватываться ними. После выключения возбуждающего света проводимость спадает вследствие рекомбинации неравновесных фотоиндуцированных электронов с анионными вакансиями (с восстановлением F-центров), а скорость этого спада определяется скоростью рекомбинации и темпом термического выброса электронов с ловушек и, вследствие этого, изменяется с температурой. Поскольку процесс рекомбинации не допускает существования никаких энергетических барьеров, а подвижность электронов в исследуемом диапазоне температур (20-100°C) изменяется слабо, то определяя зависимость скорости падения фотопроводимости I (которая пропорциональна концентрации электронов n в зоне проводимости) от температуры можно определить энергию активации спада фотопроводимости, т.е. глубину залегания ловушек.

В общем случае при отключении возбуждающего света кинетика изменения концентрации электронов в зоне проводимости и на дискретном ловушечном уровне описывается такими уравнениями

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} + \alpha_n n_t - n \nu_{nt} (N_t - n_t) \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = n \nu_{nt} (N_t - n_t) - \alpha_n n_t \quad (2.4)$$

где

$$\alpha_n = N_n v_{nt} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) = N_{ct} v_{nt}$$

где N_t - количество центров прилипания, n и n_t - концентрации свободных и захваченных ловушками электронов, N_c - эффективная плотность электронных состояний в зоне проводимости, α_n - вероятность теплового освобождения захваченных электронов, E_t - глубина залегания ловушек, v_{nt} - коэффициент захвата электрона центром прилипания, τ_n - время жизни электронов.

В случае отсутствия повторного захвата, уравнения (2.3) и (2.4) принимают вид

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} + \alpha_n n_t \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -\alpha_n n_t \quad (2.6)$$

Совместное решение уравнений (2.5) и (2.6) в предположении, что при $t=0$, $n = n(0)$ и $n_t = n_t(0)$, дает

$$n(t) = \frac{\alpha_n n_t(0)}{\frac{1}{\tau_n} - \alpha_n} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right] + n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$$

Отсюда видно, что при достаточно малом времени жизни ($1/\tau_n \gg \alpha_n$) спадающая релаксация фототока описывается экспоненциальным законом:

$$n(t) = \alpha_n n_t(0) \tau_n \exp(-\alpha_n t)$$

Показатель этой экспоненты зависит от температуры, которая дает возможность по графику зависимости $\ln \alpha_n$ от $1/T$ определить параметры центров захвата.

Таким образом, по тангенсу угла наклона графика спадания фотопроводимости, построенного в осях $\ln I(t)$ можно найти величину α_n в этом образце при разных температурах, а по тангенсу угла наклона графика $\ln \alpha_n(1/T)$ определить величину E_t/k .

Эта фотоэлектрическая методика позволяет получить информацию о протекании процессов фототермического преобразования наночентров в виде дополнения к чисто оптическим измерениям, что необходимо для более детального анализа физики данного явления.

Измеряемые величины – это относительная концентрация ловушек в кристаллах и глубина их залегания, которые определяются из исследование кинетик спадаания фотопроводимости в адитивно окрашенных кристаллах КСІ после выключения возбуждающего света.

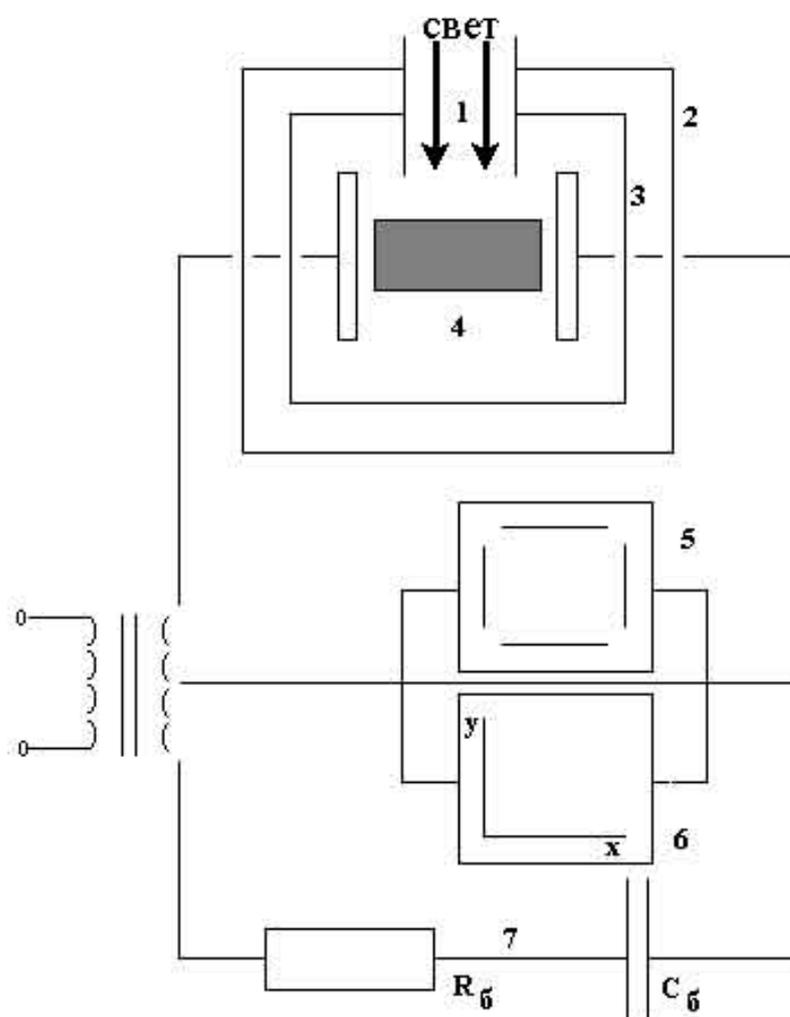


Рис. 2.6. Принципиальная схема электрической части прибора. 1 – световод, 2 – светонепроницаемый бокс, 3 – печь, 4 – образец, 5 – осциллограф, 6 – самописец, 7 - $R_{\text{б}}C_{\text{б}}$ -цепочка со сменными сопротивлением и емкостью для балансирования моста.

Поскольку использование измерительных методик на постоянном токе при исследовании фототока в адитивно окрашенных ЩГК встречает значительные трудности из-за контактных и поляризационных явлений, а также служит причиной необратимых изменений свойств кристалла (например, образование рядом с контактами обесцвеченного слоя), то чаще измерения осуществляются на переменном токе.

Используя переменный ток, измерить сопротивление кристалла довольно просто: для этого нужно подобрать рабочую частоту, настолько большую, чтобы выполнялись условия:

$$R_r \gg \frac{1}{\omega C_c}; \quad R_c \gg \frac{1}{\omega C_c},$$

где R_r - сопротивление кристалла, ω - рабочая частота, C_c - емкость приэлектродного обесцвеченного слоя, R_c - сопротивление этого слоя. При этом возможно образовывать контакты не напыленные, а просто прижимные. В соответствии с этим электрическая часть прибора представляет собой мост переменного тока (рис. 2.6).

Измерения осуществляются балансным методом. Баланс в измерительной цепи наступает при таких условиях:

$$\sigma_r = \frac{(C_m)^2 R_m}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$\sigma_r = \frac{C_m}{1 + (\omega R_m C_m)^2}$$

Где σ_r - проводимость кристалла, C_r - емкость кристалла, R_m - сопротивление балансного резистора, C_m - емкость балансного конденсатора.

При реальных значениях сопротивления образца R и примененных частотах ω (200-2000 Гц) эти формулы возможно упростить:

$$\sigma = (\omega C_m)^2 R_m$$

$$C_r = C_m$$

Регистрирующий прибор калибруется с помощью дозированного разбаланса моста. В качестве регистрирующего прибора используется запоминающий осциллограф. Величина подаваемого напряжения составляет 60 В.

Таким образом, мы получаем возможность измерять удельную проводимость и удельную фотопроводимость образцов, которая позволяет определить необходимые параметры – концентрацию и глубину залегания электронных ловушек.

ГЛАВА 3

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ИЗ КМНЦ В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДА КАЛИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ

3.1. Размерные эффекты при формировании регулярных структур из КМНЦ

Из проведенных ранее исследований [116, 33, 119] известно, что формирование регулярных структур из КМНЦ в АО КСl происходит лишь при наложении пространственно-периодического светового поля. Следовательно, можно ожидать, что РСНЦ будет формироваться в соответствии с геометрией СППСП.

Для проверки данного предположения, формирование элементарных РСНЦ по методике, описанной в параграфе 2.2 производилась на кристаллах КСl, выращенных из сырья марки ОСЧ по методу Чохральского на воздухе. Выращенные кристаллы раскалывали на отдельные пластинки размером $1 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$, и затем окрашивались аддитивным способом путем помещения кристаллов в бомбу вместе с металлическим калием и отжигом в течение 1 часа при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Перед записью концентрация F-центров в таких кристаллах составляла $10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$.

РСНЦ формировались светом He-Ne лазера (632,8 нм) при углах схождения световых пучков 2 – 140 градусов. Пространственная частота СППСП составляла 50 – 3000 линий/мм соответственно. Стабилизация СППСП для достижения максимально возможной дифракционной эффективности и контроль ее величины осуществлялись по методике, описанной в параграфе 2.2.

На рис. 3.1(А) представлены кинетики нарастания относительной дифракционной эффективности записываемых структур с различными периодами СППСП.

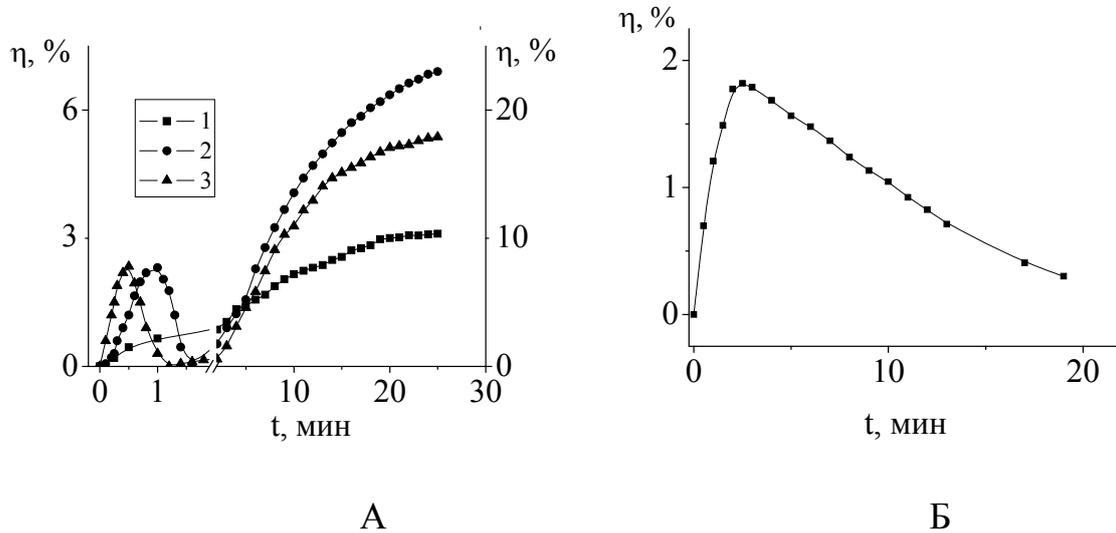


Рис. 3.1. А: Кинетики изменения дифракционной эффективности η , % формируемой РСНЦ на длине волны $\lambda=632,8$ нм. Пространственная частота СППСП: 1 - 50 линий/мм, 2 - 200 линий/мм, 3 - 3000 линий/мм. Температура образца $T=250^\circ\text{C}$. Б: Кинетика изменения дифракционной эффективности η , % формируемой РСНЦ в тех же условиях в кристалле, выращенном в вакууме. Пространственная частота СППСП 200 линий/мм.

Видно, что кинетика записи при частотах 50 линий/мм имеет вид монотонного нарастания η (рис. 3.1(А), кривая 1), что не характерно ни для локального процесса записи, и запись в этом случае невозможно разделить на этапы.

При частотах ~ 200 линий/мм кинетика записи обнаруживает наличие 3-х этапов записи (рис. 3.1(А), кривая 2). Сначала дифракционная эффективность η РСНЦ возрастает (1 этап), затем убывает (2 этап), после чего опять возрастает, обнаруживая явно выраженный S-образный характер (3 этап), что безусловно, свидетельствует о нелокальном характере формирования РСНЦ на этом этапе.

При увеличении частоты СППСП характер кинетики не изменяется и также обнаруживает 3 этапа. Однако, протекают они с различными скоростями и, кроме того, если на первом (локальном) этапе записи максимально достижимая дифракционная эффективность η_{\max} РСНЦ с увеличением частоты существенно не изменяется (рис. 3.1(А), кривые 2 и 3), то на 3-м этапе нелокальной записи η_{\max} с увеличением пространственной частоты СППСП вначале возрастает (достигая наибольшего значения при частоте 200 мм^{-1} , а затем убывает.

Исследования кинетики дифракционной эффективности формируемых РСНЦ были проведены нами и на кристаллах КС1, выращенных в вакууме. Для этих кристаллов даже при частотах СППСП более 200 мм^{-1} кинетика формирования РСНЦ обнаруживает лишь первые два этапа локальной записи (рис. 3.1(Б)), третьего этапа нелокальной записи в этих кристаллах не наблюдалось. Это подтверждают и спектры поглощения РСНЦ, зарегистрированные после 2,5 минут формирования РСНЦ (рис. 3.2), из которых видно, что данному моменту времени соответствует $\sim 50\%$ -ое F-X преобразование, которое характерно для максимума локальной записи [117].

Аналогичные зависимости наблюдались при записи голограмм на этих же частотах СППСП, но при других температурах. Характерная форма кривых сохранялась, но при изменении температуры скорость нарастания изменялась, а максимальная η_{\max} достигалась при других частотах СППСП.

Для более детального исследования кинетики процессов, протекающих при формировании РСНЦ при различной частоте СППСП, были проведены исследования температурной зависимости максимально достигаемой η_{\max} для различных периодов СППСП, представленные на рис. 3.3.

Прежде всего, следует отметить наличие максимума на каждой кривой. Также видно, что при уменьшении частоты максимум такой кривой смещается в сторону меньших температур. Однако при этом наблюдалось не очень значительное снижение максимально достижимой для данных условий η_{\max} при не слишком малых пространственных частотах СППСП (200 линий/мм).

Для частот СППСП ≤ 50 лин./мм температурная зависимость η_{\max} практически отсутствует. Для частот СППСП ≥ 50 лин./мм. наблюдается существование температурного максимума на каждой кривой η_{\max} , при этом наивысшая температура оптимальной записи соответствует средним частотам СППСП (~ 1000 лин./мм.).

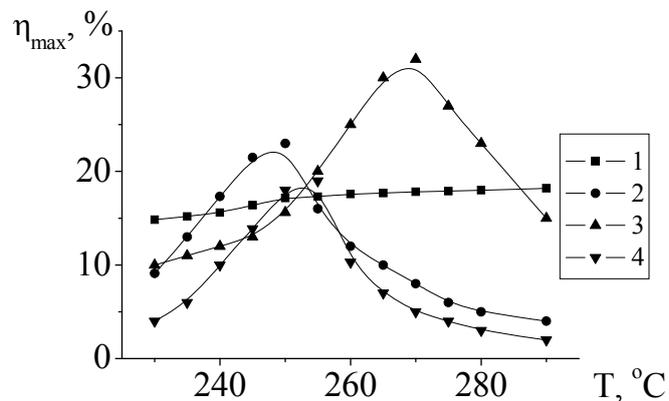


Рис. 3.3. Температурные зависимости максимально достижимой дифракционной эффективности для различных частот СППСП: 1 - 50 лин./мм., 2 - 200 лин./мм., 3 - 1000 лин./мм., 4 - 3000 лин./мм.

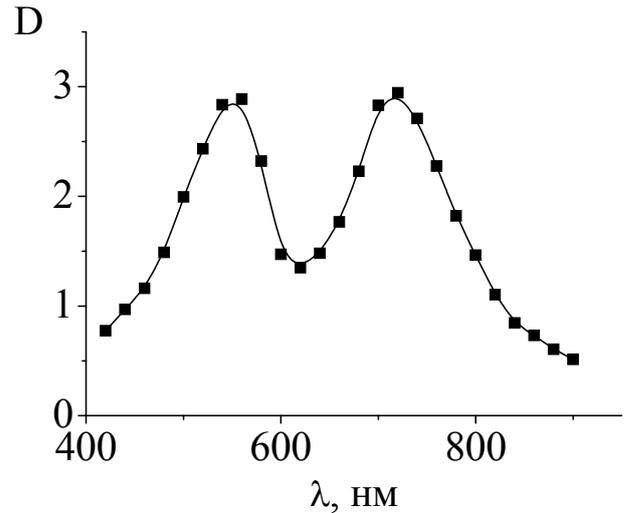


Рис. 3.2. Спектр поглощения РСНЦ, после 2,5 минут формирования в кристаллах, выращенных в вакууме при частоте СППСП 50 лин/мм.

Кинетики изменения относительной дифракционной эффективности голограмм во время записи также демонстрируют сложную зависимость от пространственной частоты СППСП и температуры записи [120]. На рис. 3.4 показаны кинетики изменения относительной дифракционной эффективности η РСНЦ, созданных при различных температурах. Как видно, при увеличении температуры запись, которую мы связываем с локальными процессами, т.е. при частоте СППСП 50 лин/мм (рис. 3.4(А)), монотонно убыстрятся без существенного изменения максимально достижимой дифракционной эффективности. Напротив, скорость и эффективность формирования, ассоциируемого с нелокальной записью, т.е. при частоте СППСП >50 лин/мм, имеет температурный максимум. Для иллюстрации этого факта на рис. 3.4(Б) приведены соответствующие кинетики для частоты СППСП 200 лин/мм.

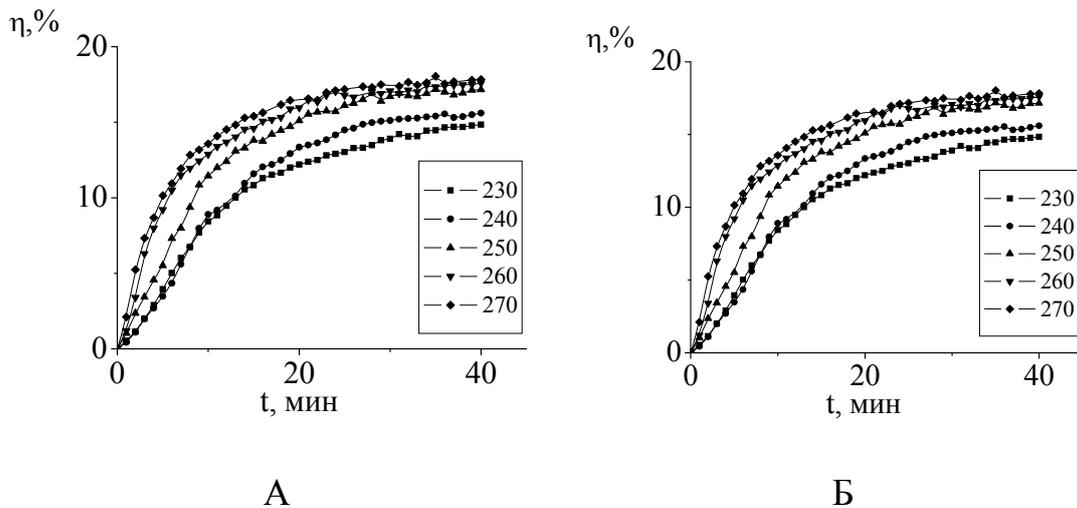


Рис. 3.4. Кинетики изменения относительной дифракционной эффективности η , % РСНЦ при различных температурах формирования и при пространственной частоте СППСП 50 линий/мм (А) и 200 линий/мм (Б).

Известно [37, 121], что положение максимума коллоидной полосы поглощения существенно зависит от среднего размера поглощающих свет коллоидов. Естественно было бы предположить, что величина коллоидных частиц калия в уже сформированных регулярных структурах будет

различной, в зависимости от частоты СППСП. Для проверки этого предположения были исследованы спектры поглощения кристаллов с РСНЦ, записанными при условиях, соответствующих рис. 3.1 в диапазоне длин волн 400-900 нм (рис. 3.5) [122].

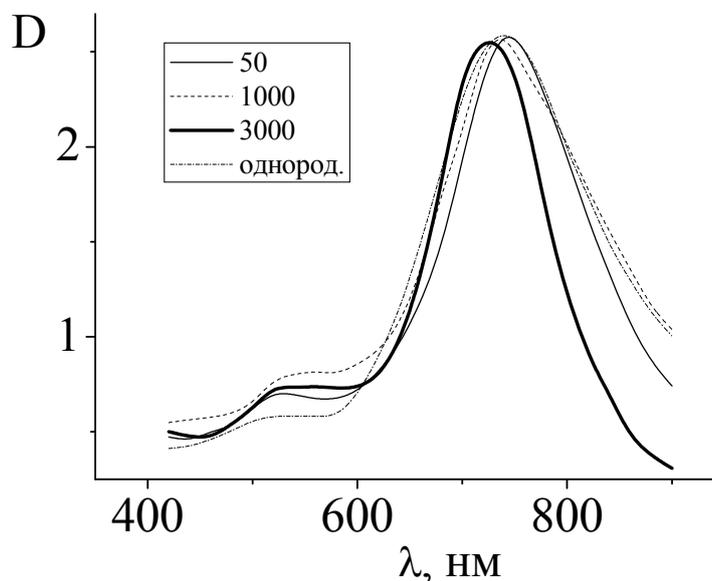


Рис. 3.5. Спектральные зависимости оптической плотности (D) РСНЦ, созданных при различных пространственных частотах СППСП: 1 - 50 линий/мм, 2 - 200 линий/мм, 3 - 1000 линий/мм, 4 - 3000 линий/мм, 5 - при засветке однородным световым полем.

Как видно из графиков, максимум полосы поглощения с увеличением пространственной частоты СППСП смещается в сторону более коротких длин волн. При этом спектры поглощения образцов с РСНЦ для всех частот >50 лин./мм, сформированными при одной и той же частоте, но при разных температурах были практически идентичны.

Как следует из полученных результатов [123], механизм формирования РСНЦ в аддитивно окрашенных кристаллах КС1 на основе F-X преобразования центров окраски действительно включает в себя диффузионно-дрейфовые процессы продуктов фотоионизации центров окраски (нелокальный механизм) о чем свидетельствует зависимость не

только параметров записи, но и структуры X-центров, образующихся во время записи, от пространственной частоты СППСП.

Экспериментально обнаруженная немонотонная зависимость максимально достижимой дифракционной эффективности η_{\max} получаемых РСНЦ от температуры и пространственных частот СППСП, а также смещение при этом полосы поглощения X-центров могут быть использованы в дальнейшем для построения численной модели диффузионно-дрейфовых процессов, протекающих во время нелокального механизма формирования.

Все приведенные в данном параграфе факты свидетельствуют в пользу того, что физика формирования РСНЦ в СППСП резко отличается от аналогичных процессов в однородных полях. При этом много полезной информации может дать изучение кинетических зависимостей формирования и разрушения РСНЦ.

3.2. Кинетика формирования и разрушения регулярных структур из КМНЦ

Вопрос о динамической регистрации трехмерных регулярных структур при помощи F-X преобразования изучен недостаточно, т.к. нет исследований процессов устойчивости такой записи, кинетических особенностей формирования и т.п. В связи с этим, целью настоящего параграфа является изучение динамики изменения параметров записанной регулярной структуры из КМНЦ и ее устойчивости в зависимости от режима регистрации и хранения.

Физические процессы, протекающие при формировании регулярной структуры из КМНЦ в данном материале крайне специфичны и кардинально отличаются от аналогичных процессов формирования в других известных фоточувствительных материалах [124, 117]. В первую очередь это обусловлено тем, что формирование происходит при повышенных температурах (для увеличения подвижности ионной подрешетки), а фиксация сформированной структуры производится охлаждением кристалла, поэтому данный процесс можно рассматривать как динамический.

Важную информацию для понимания механизмов такого динамического формирования дает изучение процессов деградации фиксированной РСНЦ в темноте и ее переформирования при смещении фазы одного из пучков света, создающих СППСИ на π при различных температурах (рис. 3.6).

Из графиков видно, что скорость деградации (темные линии) определяемая только температурой (термическим разрушением X-центров), значительно ниже скорости переформирования. Это доказывает существование дополнительного механизма разрушения X-центров. При этом, если продолжать экспозицию после полного стирания старой структуры, то в кристалле начнет формироваться новая структура с

пространственным положением, соответствующим новому расположению СППС, а кинетика формирования новой структуры будет совершенно идентична кинетике формирования прежней структуры. [125]

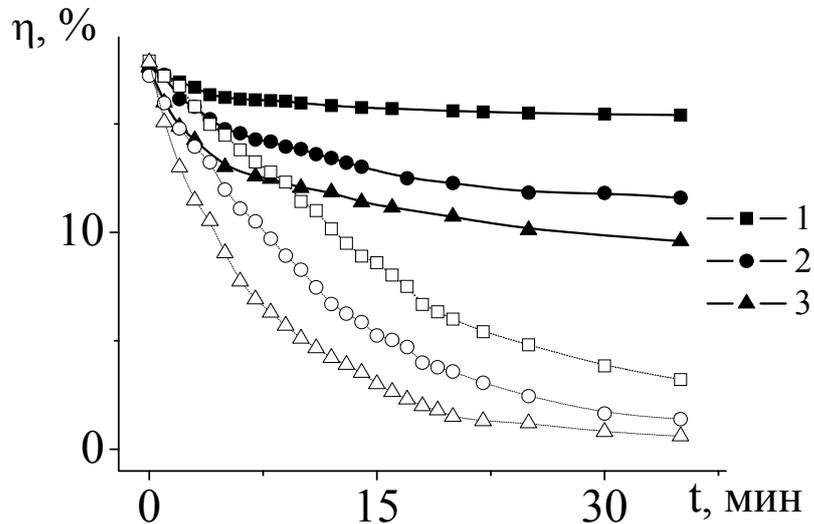


Рис. 3.6. Кинетики деградации (темные обозначения) и переформирования (светлые обозначения) РСНЦ при температурах: 1-230°C, 2-250°C, 3-270°C.

По нашему мнению, этот механизм связан с образованием в кристалле периодического пространственного заряда вследствие возникновения фотоЭДС Дембера, пространственно согласованного с периодическим световым полем, поскольку отрицательный заряд стабилизирует X-центры, а положительный делает их неустойчивыми. Это дает возможность динамически управлять процессом формирования РСНЦ путем варьирования температурой кристалла и оптической мощностью. Хотя данный способ весьма инерционен (~минуты), он представляет теоретический интерес, поскольку является существенно новым результатом. Вероятно, он также может найти применение в некоторых голографических системах измерения, например малых вибраций при игнорировании долговременных смещений или системах ассоциативного распознавания образов.

При этом понятно, что раз формирование РСНЦ зависит от наведенной локальной фотоЭДС Дембера, то обязана иметь место зависимость скорости формирования от мощности формирующего светового поля.

Для изучения влияния электрического поля, наведенного э/м волной, были получены кинетические зависимости дифракционной эффективности РСНЦ при различных удельных мощностях записывающего пучка света лазера. На рис. 3.7 приведены данные зависимости нормированные по накопленной энергии (пространственная частота СППСР – 1000 лин/мм). Т.е. каждому моменту времени можно поставить в соответствие некоторое значение накопленной кристаллом светосуммы. Из данных графиков видно, что процесс формирования РСНЦ является активируемым по удельной мощности излучения, а не по накапливаемой энергии, т.е. при некоторой удельной мощности излучения происходит резкое убыстрение процесса, а дифракционная эффективность достигает почти в два раза больших значений.

При этом формирование КМНЦ в однородных световых полях, характер поведения которого определяет протекание первых двух стадий голографической записи, подобным образом себя не ведет, что следует из рис. 3.7(Б).

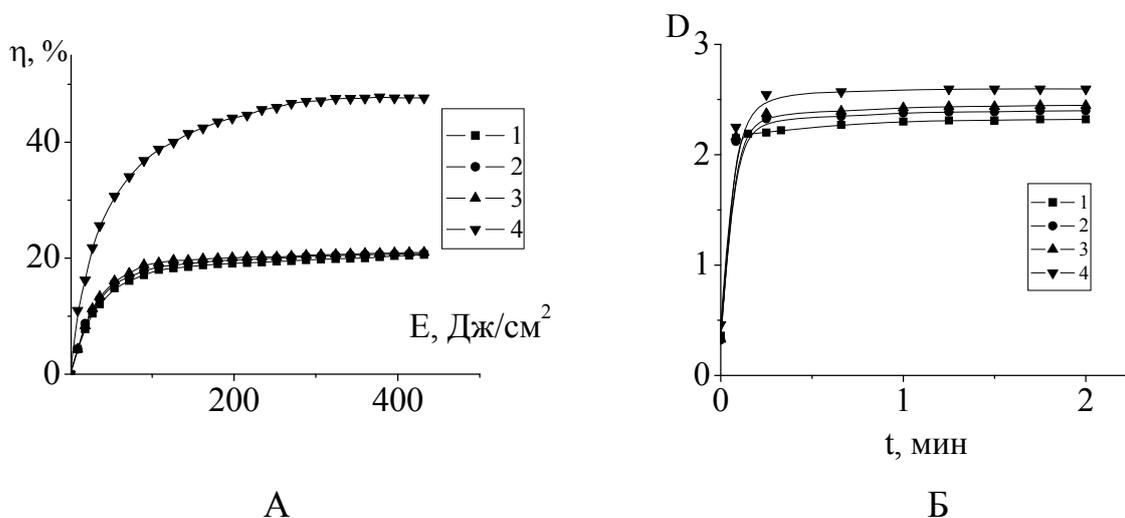


Рис. 3.7. Кинетики изменения: А - дифракционной эффективности (η) РСНЦ, Б – кинетические зависимости оптической плотности в максимуме X-

полосы поглощения (730 нм) в однородном стационарном световом поле, сформированных при различных мощностях лазерного пучка, 1 - 0,06, 2 - 0,15 Вт/см², 3 - 0,3 Вт/см², 4 - 0,6 Вт/см²

Для выяснения подробностей преобразования коллоидных центров при формировании РСНЦ, изучались спектры поглощения РСНЦ после процесса формирования (рис. 3.8). Спектры поглощения изменяются следующим образом: при увеличении удельной мощности лазерного излучения коллоидная полоса уширялась, причем несимметрично в сторону коротких длин волн. При этом оптическая плотность в максимуме коллоидной полосы поглощения увеличивалась, а в максимуме F-полосы, наоборот, уменьшалась. Это свидетельствует в пользу того, что при увеличении удельной мощности растет количество коллоидных центров за счет более эффективного F-X преобразования центров окраски.

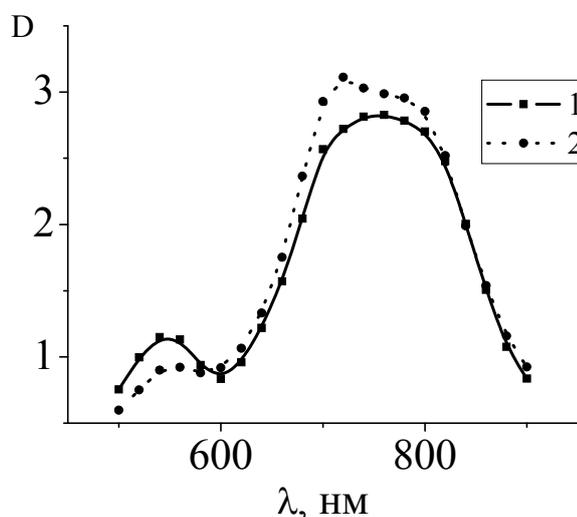


Рис. 3.8. Спектральные зависимости оптической плотности кристаллов с созданными РСНЦ при различных мощностях лазерного пучка при частотах ~ 1000 лин/мм. 1 – 0,06 Вт/см², 2 – 0,6 Вт/см².

Важным является вопрос о характере термической активации процесса формирования РСНЦ в данных фотохромных материалах, который во

многим определяется непосредственным F-X преобразованием. Для изучения этого явления были проведены исследования кинетических зависимостей оптического поглощения в максимуме X-полосы поглощения (730 нм) при различных температурах (рис. 3.9). Диапазон изменения температуры (230-270°C) соответствует тому диапазону температур, в котором осуществляется высокоэффективное формирование РСНЦ. Видно, что этот процесс слабо зависит от температуры, слегка убыстряясь с увеличением температуры. При этом конечные значения оптической плотности, а, следовательно, и концентрации X-центров, практически совпадают.

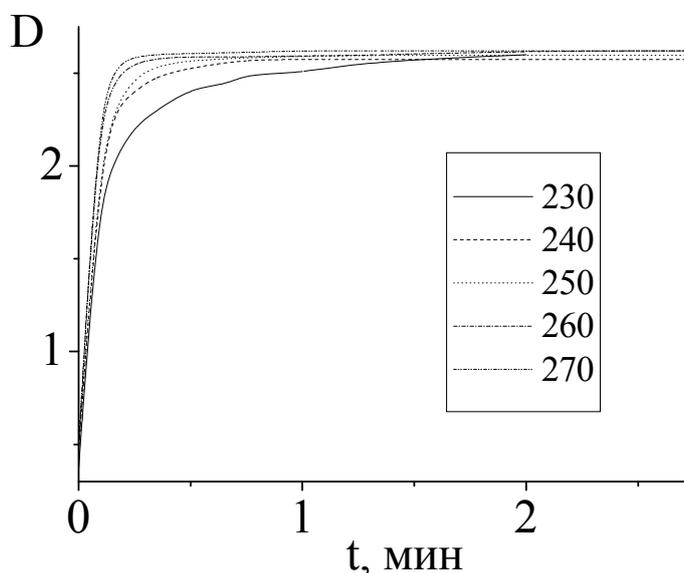


Рис. 3.9. Кинетические зависимости оптической плотности в максимуме X-полосы поглощения (730 нм) в однородном стационарном световом поле при различных температурах кристалла, °C.

Понятно, что одновременно с формированием РСНЦ, при температуре формирования происходит и процесс ее термического разрушения. Для выяснения его особенностей были проделаны опыты по изучению падения дифракционной эффективности РСНЦ после формирования при выключенном освещении (рис. 3.10(A)). Причинами уменьшения дифракционной эффективности записанных голограмм могут быть как

обратное X-F преобразование центров окраски, так и искажения профиля штриха и периодичности РСНЦ вследствие диффузии центров окраски. Для того, чтобы выяснить, какая причина является доминирующей при разрушении РСНЦ, было проведено исследование кинетических зависимостей оптической плотности образцов, на которых формировались РСНЦ, в максимуме X-полосы поглощения (730 нм). Результаты этого исследования представлены на рис. 3.10(Б). Для возможности сравнения результаты, представленные на рис. 3.10(А) и 3.10(Б) нормированы на исходную дифракционную эффективность и оптическую плотность соответственно. Точка перегиба кривых на рис. 3.10(Б) с увеличением температуры смещается в сторону меньших значений времени. Видна корреляция данных кинетик с кинетическими кривыми на рис. 3.10(А). При этом может быть проведена аппроксимация данных кинетических зависимостей двумя прямыми с различным наклоном: во временном интервале < 6 минут и последующем временном интервале > 6 минут [126]. Если сравнить графики для падения дифракционной эффективности и оптической плотности при одной температуре, видно, что точка перегиба на рис. 3.10(А) находится при меньшем значении времени, а тангенс угла наклона на начальном этапе меньше, чем для графиков на рис. 3.10(Б).

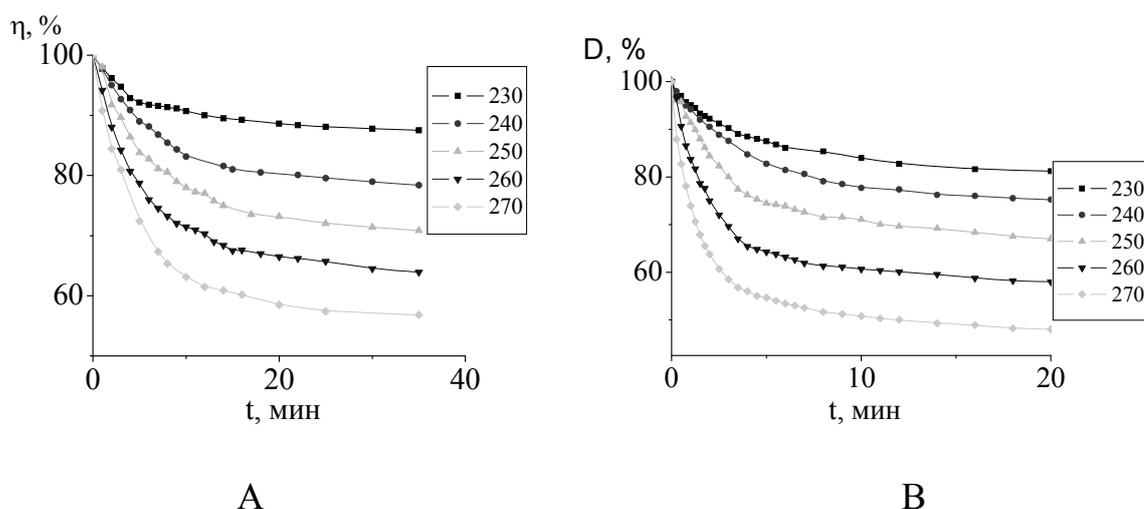


Рис. 3.10. Кинетики спадания: А – дифракционной эффективности РСНЦ при частоте СПСП 50 лин/мм, В - оптической плотности в

максимуме X-полосы поглощения (730 нм) в однородном стационарном световом поле при различных температурах кристалла, °С.

На третьем этапе формирования РСНЦ практически все X-центры концентрируются в узлах СППСП [29]. Если в этот момент сдвинуть СППСП на π , то имеющаяся РСНЦ станет неустойчивой, вследствие зарядовой неустойчивости X-центров в освещенных местах кристалла и существующая структура начнет разрушаться. Экспериментально в данном случае можно регистрировать кинетику падения дифракционной эффективности РСНЦ до практически полного ее разрушения. Данные кинетики для различных температур записи-затирания РСНЦ представлены на рис. 3.11.

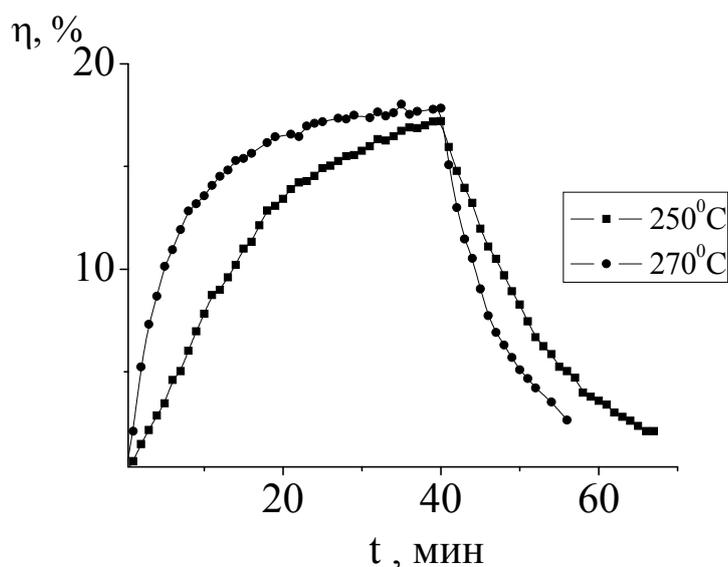


Рис. 3.11. Кинетики изменения дифракционной эффективности РСНЦ при формировании-стирании РСНЦ при разных температурах.

Одновременно для изучения природы образующих РСНЦ центров окраски исследовались спектральные зависимости оптической плотности образцов после формирования, после термического разрушения в темноте и после переформирования (рис. 3.12) [122].

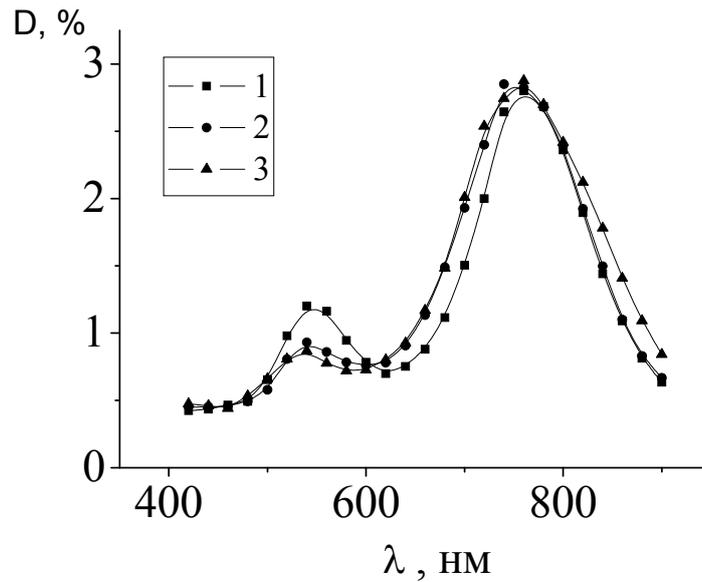


Рис. 3.12. Спектральные зависимости оптической плотности РСНЦ после разрушения в темноте при температуре формирования (1), после формирования (2) и после перестроения (3). Температура 250°C, частота СППСП – 50 лин/мм.

Видно, что после разрушения в темноте частично восстанавливается F-полоса поглощения, т. е. разрушение РСНЦ определяется разрушением X-центров, причем преимущественно небольшого размера, что следует из уменьшения полуширины X-полосы со стороны коротких волн.

Таким образом, РСНЦ имеет подвижность и перемещается соответственно смещению СППСП. Следовательно, мы получаем метод оптического перемещения РСНЦ в объеме кристалла, основанный на разрушении прежней регулярной структуры и формировании новой в соответствии с новым пространственным положением периодического светового поля.

3.3. Влияние различных факторов на процесс создания регулярных структур из КМНЦ в АО кристаллах КСІ под действием СППСП

3.3.1. Влияние ультрафиолетового облучения.

Как было показано в работах [29, 127], необходимым условием осуществления высокоэффективного перераспределения КМНЦ окраски между минимумами и максимумами СППСП является присутствие в кристаллах достаточного количества глубоких ловушек. Было показано, что в нелегированных кристаллах КСІ они присутствуют только в кристаллах, которые были выращены на воздухе, и отсутствуют в кристаллах, которые выращивались в вакууме [29].

Конкретная природа ловушек остается до сих пор невыясненной, а разброс параметров кристаллов по отношению к воздействию СППСП очень большим. Это, в свою очередь, мешало пониманию процессов, происходящих в данном материале при воздействии СППСП, и получению высоких стабильных результатов.

Естественным было бы предположить, что зародышами коллоидообразования под воздействием СППСП – это ионы кислорода, которые являются известными стимуляторами коллоидообразования и образуются при распаде молекул воды (по схеме, описанной в параграфе 1.2 для однородного светового воздействия).

Таким образом, необходимо было выяснить, являются ли действительно ионы кислорода электронными ловушками, которые стимулируют формирование КМНЦ и в СППСП. Для проверки данного предположения необходимо с помощью какого-либо воздействия разложить ионы гидроксогрупп OH^- и высвободить ионы кислорода.

Наиболее удобным в получении и обращении для этой цели является облучение ультрафиолетовым излучением.

Были проведены измерения спектров поглощения и глубины залегания ловушек в двух группах аддитивно окрашенных образцов KCl, которые были выколоты из одного блока монокристалла [128].

Первая группа кристаллов подвергалась предварительному нежесткому ультрафиолетовому облучению на протяжении двух часов с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРШ 250-3, из спектра которой фильтром УФС-5 выделялась область ультрафиолетового излучения 210-410 нм. Вторая группа облучению не подвергалась.

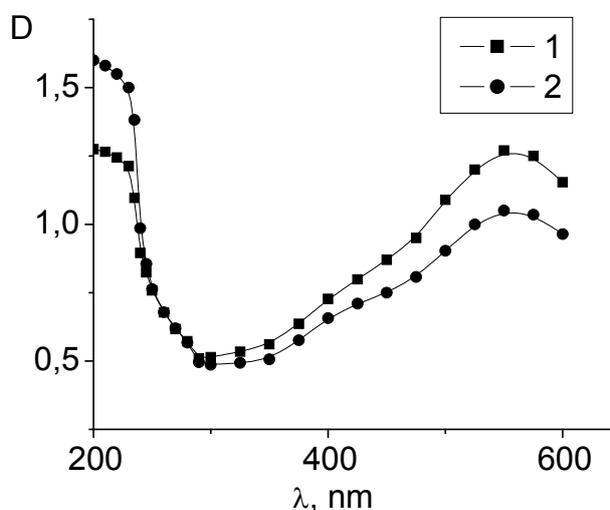
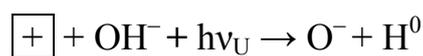


Рис. 3.13. Спектральные зависимости поглощения необлученного (1) и облученного (2) кристаллов KCl, D – оптическая плотность.

Спектральные исследования доказали, что в облученных кристаллах, в сравнении с необлученными, количество F-центров снижается, а поглощение в ультрафиолетовой области (≈ 230 нм) увеличивается (рис. 3.13).

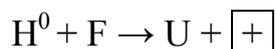
Это, согласно [64], можно объяснить таким образом:

Прежде всего ультрафиолетовое облучение приводит к диссоциации присутствующих в кристаллах в местах анионных вакансий $\boxed{+}$ дефектов OH^- (которые обязательно присутствуют в кристаллах, выращенных на воздухе, в количестве не меньше $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, и которой достаточно для изменения времени жизни неравновесных электронов) по реакции :



где H^0 – атом водорода, связанный с анионной вакансией.

Полученные в результате действия ультрафиолетового облучения H^0 - центры могут реагировать с F-центрами образуя U-центры – ион H^- :



Таким образом, за счет образования ионов кислорода O^- и U-центров согласно вышеперечисленным реакциям, поглощение в F-полосе (560 нм) должно уменьшаться, а в O^- - и U-полосах (200-250 нм [64]) увеличиваться, что и наблюдалось в наших экспериментах (рис. 3.13).

Именно ионы кислорода O^- , по нашей мысли и могут играть роль глубоких электронных ловушек. Для дополнительной проверки этого предположения были проведены исследования глубины залегания электронных ловушек в облученных и необлученных кристаллах, которые были осуществлены по методике, описанной в параграфе 2.3 путем исследования температурной зависимости кинетик спада фотопроводимости аддитивно окрашенных кристаллов KCl после выключения возбуждающего света.

Исследование действительно показали, что глубина залегания ловушек в необлученных образцах в основном приходилась на область значений 0.12 – 0.22 эВ. Центрами, ответственными за локализацию электронов с данной глубиной залегания являются именно F-центры (которые после захвата электрона становятся F' -центрами) и ионы OH^- [85]. В облученных образцах в энергетическом спектре локализованных состояний для электронов довольно четко наблюдались и состояния с глубиной залегания 0.35–0.45 эВ, за которые отвечают ионы кислорода O^- . Это, в соответствии с предложенной моделью, должно создать условия для улучшения процесса фототермического преобразования центров окраски.

Для проверки данного предположение в обеих группах кристаллов записывались элементарные голографические решетки светом He-Ne лазера (632.8 нм). Запись осуществлялась по обычной голографической методике [129] двумя пересекающимися пучками лазерного света равной интенсивности. Во время записи для обоих кристаллов были измерены кинетики возрастания дифракционных эффективностей голограмм по методике, которая описанная в параграфе 2.2, и которые представлены на рис. 3.14.

Как вытекает из рис. 3.14, результаты таких измерений находятся в полном соответствии с предлагаемым механизмом формирования КМНЦ под воздействием СППСП в рассматриваемой среде (параграф 3.4), в котором особую роль играют глубокие ловушки. Важным дополнительным фактом, который вытекает из проведенных исследований является то, что при присутствии глубоких ловушек для электронов в кристалле наблюдается не только увеличение максимально достижимой дифракционной эффективности в процессе формирования РСНЦ, но и значительное увеличение скорости ее формирования (рис. 3.14).

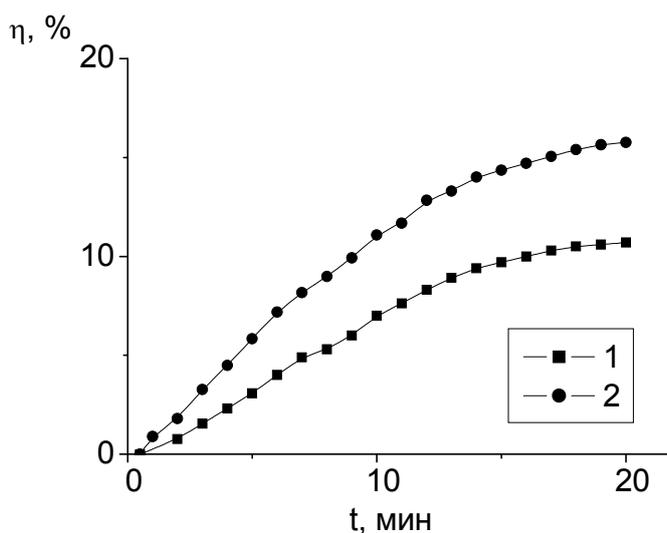


Рис. 3.14. Кинетики возрастания дифракционной эффективности голограмм, которые были записаны в облученном (1) и необлученном (2) образцах [130].

Это свидетельствует в пользу того, что наличие глубоких ловушек влияет также и на процесс перераспределения (диффузии и дрейфа) продуктов фотоионизации в процессе записи. Причины такого влияния рассмотрены в параграфе 3.4.

Таким образом, полученные результаты без сомнения свидетельствуют о значительной роли глубоких ловушек в процессе формирования коллоидных частиц металла в аддитивно окрашенных кристаллах хлорида калия под воздействием СППСП и этими ловушками безусловно могут служить ионы кислорода, содержание которых в кристалле можно изменять с помощью УФ-облучения. Кроме того, эти результаты дают новый способ управления процессом формирования трехмерных дифракционных структур из КМНЦ в указанных кристаллах с целью создания РСНЦ с оптимальными показателями.

3.3.2. Влияние γ -облучения.

Для расширения спектра факторов воздействия на изменение концентрации глубоких ловушек, определяющих формирование РСНЦ в АО КСl под действием СППСП, нами были проведены аналогичные исследования аддитивно окрашенных кристаллов КСl, что и в предыдущем случае, подвергнутых предварительно воздействию гамма-излучения (источник ^{60}Co : энергии γ -квантов – 1,33, 1,17 МэВ; дозы облучения 10^4 - 10^6 рад) [82]. Как уже было сказано, существенное изменение кинетик фотостимулируемых электронно-ионных процессов можно ожидать, когда концентрация ловушек составляет более $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$ при концентрации F-центров порядка $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. Применяемые дозы облучения рассчитывались исходя из этого условия.

В γ -облученных кристаллах, по сравнению с необлученными, также как и для ультрафиолетового облучения наблюдается следующее:

1. стабилизация характеристик РСНЦ и их улучшение – возрастает чувствительность к воздействию СППСИ и максимально достижимая дифракционная эффективность: на 5-7% (рис. 3.15);
2. увеличивается концентрация глубоких ловушек с энергией залегания 0,35-0,40 эВ (рис. 3.16), что согласуется с возрастанием поглощения в УФ-области, обусловленного кислородными центрами (рис. 3.17).

Спектры поглощения кристаллов, облученных гамма-излучением имеют и некоторые отличия от аналогичных спектров кристаллов, облученных ультрафиолетовым излучением: в γ -облученных кристаллах, по сравнению с необлученными, количество F-центров увеличивается (рис. 3.17), что также несколько стимулирует процесс формирования РСНЦ.

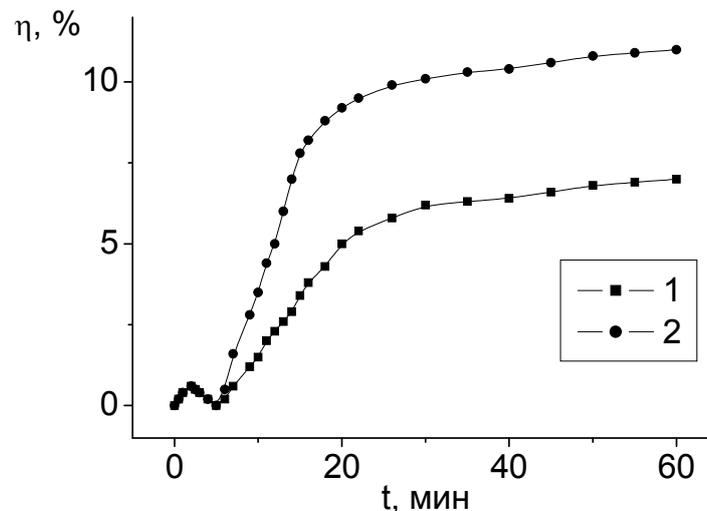


Рис. 3.15. Кинетики нарастания дифракционной эффективности η регулярных структур, записанных в необлученном (1) и γ -облученном (2) аддитивно окрашенных образцах $\text{KCl}+0.1\% \text{CaCl}_2$.

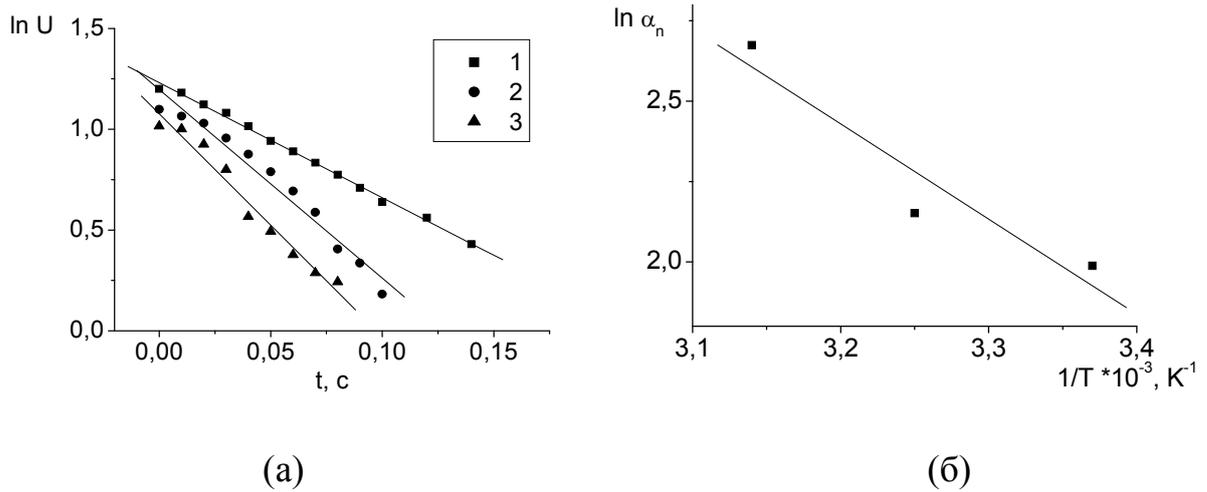


Рис. 3.16. Кинетики спада фототока (а) и зависимость коэффициента теплового выброса от $1/T$ (б) в γ -облученных образцах.

1 – 20°C, 2 - 30°C, 3 - 40°C

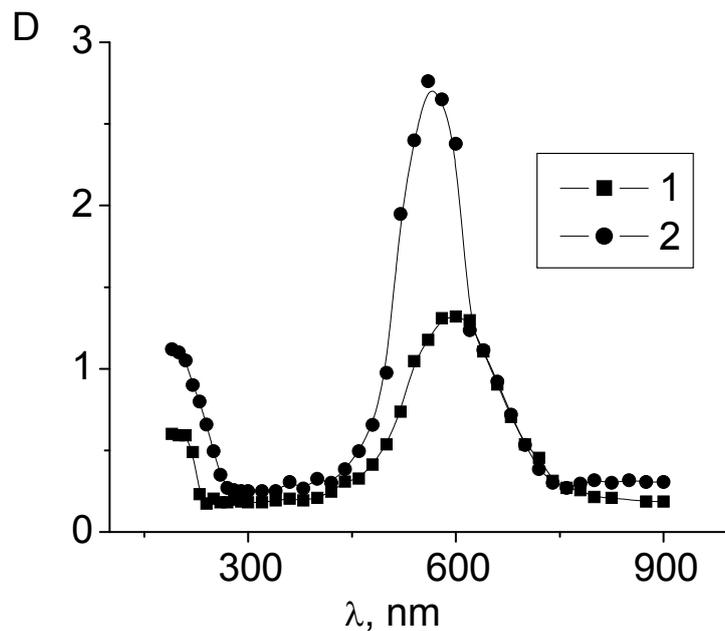


Рис. 3.17. Спектральные зависимости оптической плотности D γ -облученного (1) и необлученного (2) аддитивно окрашенных образцов $KCl+0.1\% CaCl_2$.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что предварительное облучение АО KCl как УФ-, так и γ -ионизирующим излучением способно стимулировать в этих кристаллах на основе $F \rightarrow X$

преобразования центров окраски диффузионно-дрейфовые процессы при формировании РСНЦ под действием СППСР. При этом характеристики РСНЦ после такого воздействия отличаются стабильностью и более высокими контролируруемыми показателями. Ответственными за эти изменения как при ультрафиолетовом, так и при γ -облучении являются ловушки с глубиной залегания 0,35-0,4 эВ, представляющие собой ионы кислорода, возникающие после облучения.

Следовательно, как ультрафиолетовое, так и γ - облучение дают новый способ управления процессом формирования регулярных структур из наночастиц под действием СППСР в АО КС1, обеспечивающих получение РСНЦ с улучшенными характеристиками.

3.3.3. Влияние легирования примесями.

Характер протекания процесса фототермического преобразования F-центров по своим свойствам и конечным продуктам существенно зависит от наличия примесей в кристалле (см. параграф 1.2). Следовательно, целенаправленным легированием этих кристаллов примесями рассматриваемые процессы также могут быть управляемы и оптимизированы для каждой конкретной задачи, как и в результате облучения ионизирующим излучением.

Как было уже сказано (параграф 1.2), легирование кристалла КС1 анионными примесями ОН, СО₃, SO₄ и др., значительно облегчает процесс коллоидообразования. В таких кристаллах образуются коллоиды металлического калия довольно крупных размеров, которые можно наблюдать с помощью оптического микроскопа.

Двухвалентные катионные примеси Са, Ва, Sr оказывают сложное влияние в зависимости от концентрации примеси, введенной в кристалл КС1. Так, небольшие их количества ускоряют образование коллоидов калия; в кристаллах со значительной их концентрацией коллоиды калия не образуются и выделяются коллоиды примеси.

Исходя из этих результатов естественно возникает вопрос, какими свойствами будет обладать процесс преобразования F-центров для кристаллов KCl, содержащих катионную примесь в сочетании с анионной. Особый интерес вызывает также рассмотрение протекания этих процессов не в однородном световом поле, а в СППСП с достаточно высокой пространственной частотой. Поэтому, целью данной работы было изучение совместного влияния катионных и анионных примесей на процесс фототермического преобразования F-центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl под воздействием СППСП, а также возможность использования этого процесса для трехмерной голографической записи. В качестве катионной примеси выбрана примесь Ca, а анионной – OH.

Для экспериментов использовались кристаллы KCl, выращенные из сырья марки ОСЧ по методу Чохральского на воздухе. Примеси вводились в кристалл путем добавления соответствующих соединений в шихту во время выращивания кристалла. Выращенные кристаллы раскалывали на отдельные пластинки размером $1 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$, и окрашивались аддитивным способом путем помещения кристаллов в бомбу вместе с металлическим калием и отжигом в течение 1 часа при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. После быстрого охлаждения до комнатной температуры концентрация F-центров, основываясь на спектрах поглощения, в таких кристаллах вне зависимости от вида введенной примеси составляла 10^{16} - 10^{17} см^{-3} (рис. 3.18, кривая 1).

В кристалле KCl:OH без примеси Ca при температурах выше 160°C при облучении светом He-Ne лазера ($\lambda=632.8 \text{ нм}$) наблюдается образование калиевых коллоидных наночастиц окраски с максимумом полосы поглощения $\sim 720 \text{ нм}$ (рис. 3.18, кривая 4).

В кристалле KCl:Ca без специально введенной примеси OH при температурах выше 160°C процесс термооптического преобразования F-центров, вызванного облучением He-Ne лазера сопровождается образованием мельчайших коллоидов кальция (размером $\sim 15 \text{ нм}$) с максимумом

поглощения на $\lambda=540$ nm (рис 1, кривая 2) и кристалл приобретает характерную буро-красную окраску.

Введение примеси ОН в соотношении 1:1 (либо 2:1) с примесью Са приводит к тому, что процесс термооптического преобразования F-центров под действием излучения He-Ne лазера при температурах выше 160°C не сопровождается образованием каких-либо ярко выраженных полос поглощения во всей видимой и ближней ИК- области спектра (рис. 3.18, кривая 3), за которые отвечают коллоиды калия и кальция. Однако, просветление в F-полосе поглощения в процессе облучения достигает 90% [119].

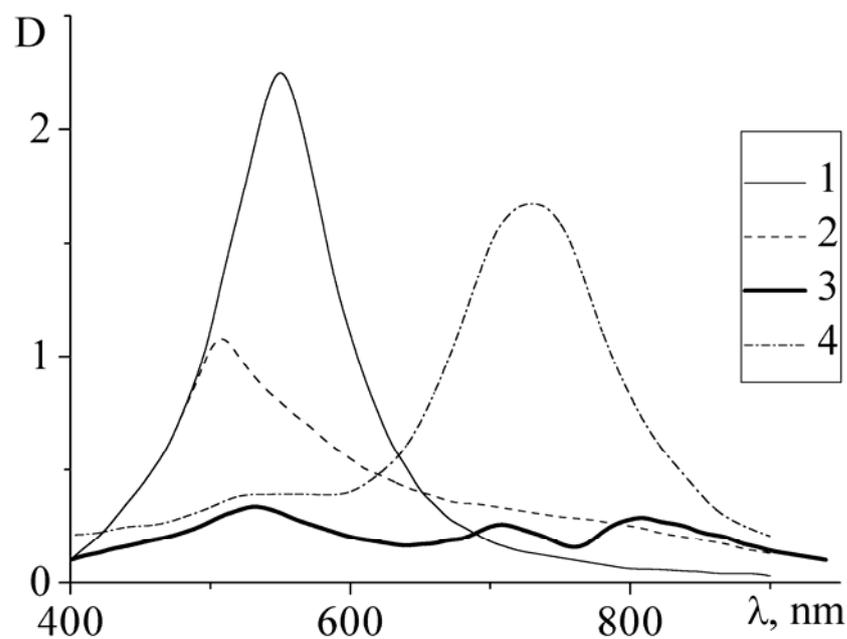


Рис. 3.18. Спектры поглощения

1 –кристалла KCl как беспримесного, так и со специально введенной примесью независимо от ее вида после закалки от 640°C до комнатной температуры в темноте;

2 –кристалла $\text{KCl}+0.2\text{мол.}\%\text{CaCl}_2$ без специально введенной примеси ОН после облучения светом He-Ne лазера ($\lambda=632.8$ nm) при температуре 200°C ;

3 – кристалла $KCl+0.2\text{мол.}\%CaCl_2+0.2\text{мол.}\%KOH$ после облучения светом He-Ne лазера ($\lambda=632.8\text{ nm}$) при температуре $200^\circ C$.

4 – кристалла $KCl+0.2\text{мол.}\%KOH$ после облучения светом He-Ne лазера ($\lambda=632.8\text{ nm}$) при температуре $200^\circ C$

Таким образом, из данных результатов следует, что эффект компенсационного влияния катионных и анионных примесей на процесс фототермического преобразования F-центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl безусловно существует и обусловлен тем, что в таких кристаллах не образуется ни коллоидов калия, ни примесных коллоидов кальция. Поэтому эффект компенсационного влияния катионных и анионных примесей в кристаллах KCl сопровождается отсутствием поглощения во всей видимой и ближней ИК области спектра в процессе фототермического преобразования F-центров.

Основываясь на данном эффекте компенсации, вызванном примесью Ca с помощью введения примеси OH , нами был изучен процесс фототермического преобразования F-центров на данных кристаллах при воздействии СППСП.

Пространственно-периодическое световое поле формировалось двумя пересекающимися пучками света He-Ne лазера при угле схождения световых пучков 40 градусов. Пространственная частота интерференционной СППСП составляла ~ 1000 линий/мм. Пространственная стабилизация СППСП и контроль величины относительной дифракционной эффективности η ($\eta=I_d/(I_d+I_n)*100\%$, где I_d – интенсивность дифрагировавшего пучка, I_n – интенсивность прошедшего пучка света) в процессе формирования дифракционной решетки под действием СППСП производились по методике, описанной в параграфе 2.2. Подготовка образца осуществлялась его отжигом при температуре $200^\circ C$ в течении 20 минут. Данная система является реверсивной, поэтому с помощью отжига полностью стиралась предыдущая запись. Спектр поглощения после отжига показан на рис. 3.20, кривая 1.

Кинетика формирования РСНЦ показана на рис. 3.19, кривая 1. После достижения РСНЦ максимальной дифракционной эффективности (~ 30 с) кристалл вынимался из печи и почти мгновенно охлаждался, после чего измерялся его спектр поглощения (рис. 3.20, кривая 2).

Из рис. 3.20 следует, что после записи концентрация F-центров уменьшилась на ~ 40 % и коллоидных полос поглощения не образовалось. Вероятно F-центры, которые обуславливают остаточное поглощение в F-полосе поглощения – это F-центры, которые остались в минимумах СППСП.

Для выяснения правильности этого предположения кристалл помещался обратно в печь, отжигался при температуре 200°C в течении 20 минут. Затем процесс формирования РСНЦ повторялся в течении ~ 30 с. После этого записывающее СППСП перемещалось вдоль кристалла на полпериода относительно сформированной структуры, вследствие чего сформированная РСНЦ затиралась, кинетика затирания показана на рис 28, кривая 2. Спектр поглощения кристалла после такой процедуры показан на рис. 3.20, кривая 3 [132].

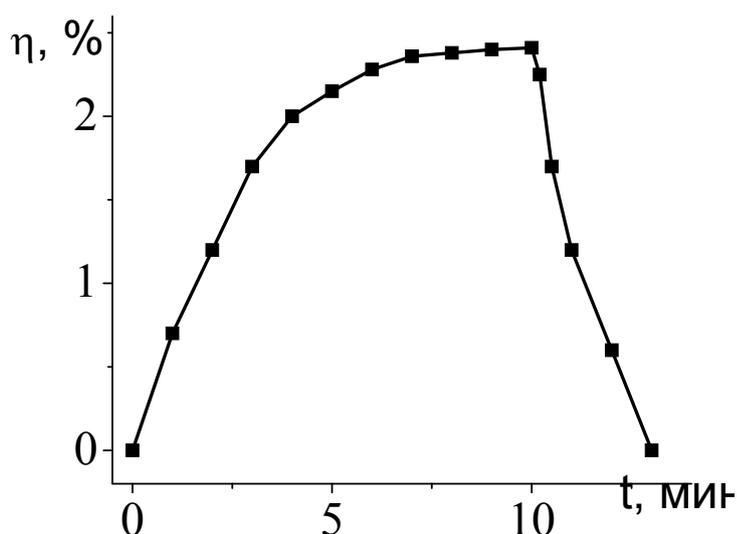


Рис. 3.19. Кинетики изменения дифракционной эффективности η при записи (1) и затирании (2) РСНЦ (момент перемещения СППСП на полпериода – 30 секунд). Запись производилась на кристаллах $\text{KCl} + 0.1$ мол.

% CaCl_2 + 0.1 мол. % KOH при температуре 180°C , пространственной частоте СППСП 1000 линий/мм и длине волны записывающего света 632,8 нм.

Как следует из рис. 3.20, кривая 3 теперь уже F-центры в кристалле практически отсутствовали. Следовательно, после первой записи, действительно, оставшиеся F-центры были сосредоточены в минимумах СППСП. Данные результаты свидетельствуют, что рассматриваемое фототермическое преобразование F-центров модулируется СППСП и может быть использовано для формирования РСНЦ и трехмерной голографической записи. Более детальное рассмотрение характеристик процесса формирования РСНЦ и самой РСНЦ требует отдельного исследования.

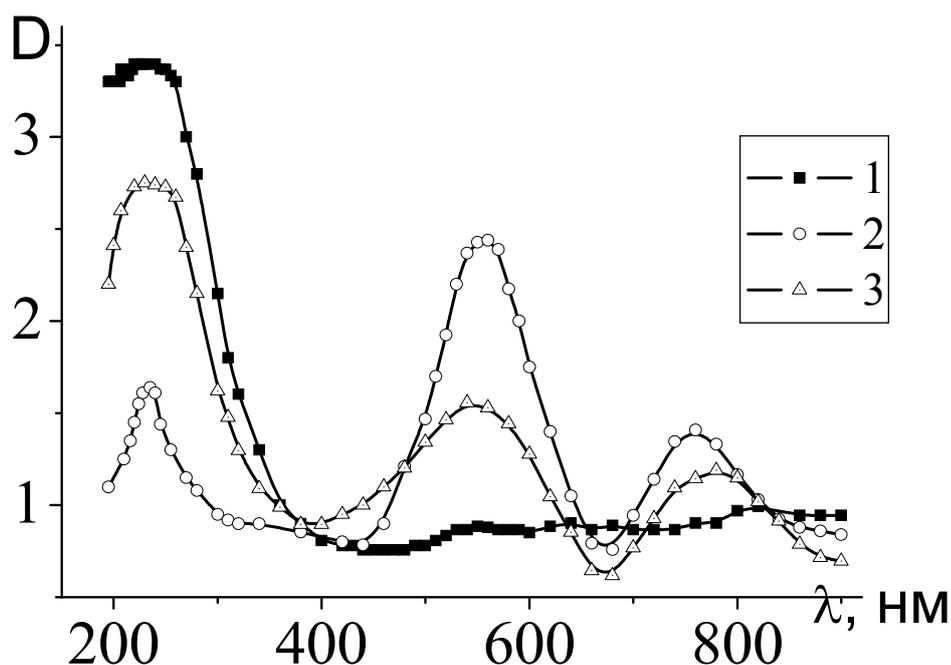
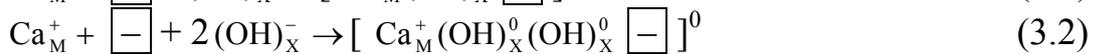
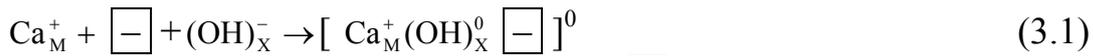


Рис. 3.20. Спектры поглощения кристаллов KCl + 0.1 мол. % CaCl_2 + 0.1 мол. % KOH после отжига (1), после 30 сек. освещения пространственно-периодическим световым полем (2) и после 30-секундного освещения СППСП, смещенным на полпериода (3).

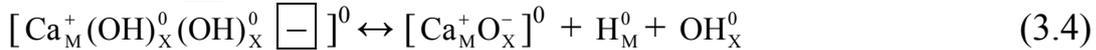
Спектральные исследования в ИК- области спектра показали, что в кристаллах KCl, содержащих примеси Ca и OH в соотношении 1:1 и 1:2 наблюдаются максимумы поглощения в области 2,8 мкм, которые обусловлены комплексами “Ca⁺⁺ – OH⁻ – катионная вакансия” и “Ca⁺⁺ – OH⁻ – OH⁻ – катионная вакансия” [82]. Ион примеси Ca⁺⁺ в таких комплексах располагается в катионном узле решетки, а ионы OH⁻ – в анионных.

Рассмотрим более подробно фотохимические процессы, происходящие в данной системе приводящие к возникновению таких комплексов [119, 133].

Если кристалл MX содержит катионную примесь Ca⁺⁺, ионы гидроксидов OH⁻ и вакансии \square (\square^- - катионные, \square^+ - анионные), то реакции образования указанных выше комплексов можно представить в виде следующих уравнений:



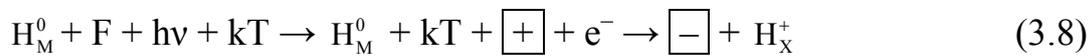
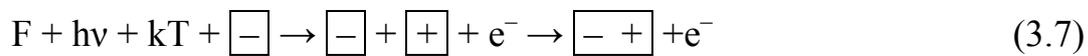
Нижним индексом обозначается место в регулярном узле решетки M (металла) или X (галоида), а верхним – знак заряда данного иона относительно нейтральной решетки MX. Установлено [134], что такие комплексы термически неустойчивы и разрушение комплексов под воздействием температуры сопровождается разрывом связей в ионе гидроксидов и его можно описать следующими реакциями:



Бинарные реакции (3.5) и (3.6) описывают разрушение комплекса, которое стимулируется взаимодействием комплекса, образовавшегося в результате реакции (3.2) с катионной вакансией (3.5) и с бивакансией $\square^- \square^+$ (3.6). По нашему мнению, осуществление реакции (3.6) более вероятно, чем

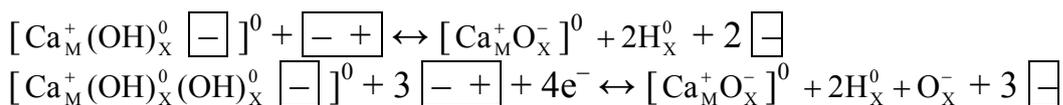
реакции (3.5), поскольку в кристалле KCl бивакансия обладает намного большей подвижностью, чем катионная вакансия [62].

Наличие в кристалле KCl, содержащем F-центры, комплексов CaOH и Ca(OH)₂ устойчивость которых зависит от содержания в кристалле бивакансий, приводит к тому, что процесс фототермического разрушения F-центров в таких кристаллах приобретает свои особенности, связанные с тем, что при фототермическом разрушении F-центров происходит генерация бивакансий и свободных электронов e⁻.



Бивакансии, способствуя разрушению комплексов Ca(OH)₂, в соответствии с реакциями (3.6) и (3.8), приводят к образованию эффективных ловушек H_X⁺ для электронов в результате того, что дефект H_M⁰, захватив электрон, который освободился после ионизации F-центра, смещается из катионного узла решетки в анионный. После чего, захватив еще один электрон, в соответствии с реакцией (3.9), образует центр H_X⁰, который иначе называется U-центр [20].

С учетом этого процесс фототермического преобразования F-центров, наблюдаемый нами в кристалле KCl, содержащем катионную и анионную примесь может происходить по следующим схемам:



Заряды указаны относительно нейтральной решетки.

Как следует из этих реакций, процесс фототермического преобразования F-центров в таких кристаллах сопровождается образованием

центров H_x^0 (U-центров) и O^- -центров, полосы поглощения которых приходятся на ближнюю ультрафиолетовую область спектра (200-240 nm) [64], что и подтверждается данными спектральных исследований (рис. 3.20).

Таким образом, как показали наши исследования, в аддитивно окрашенных кристаллах KCl с катионными и анионными примесями процесс фототермического разрушения F-центров, достигающий 90% при температурах выше 160°C, сопровождается образованием продуктов фотолиза, не поглощающих в видимой и ближней инфракрасной области спектра, как это имеет место в беспримесных кристаллах KCl, либо в кристаллах KCl, содержащих отдельно примесь Ca или примесь OH. В таких кристаллах процесс разрушения F-центров происходит следующим образом. Электроны и бивакансии, образовавшиеся в результате фототермического разрушения F-центров, взаимодействуют с комплексами $Ca(OH)_2$. Это приводит к развалу этих комплексов. В результате этого образуются U-центры и O^- -центры, поглощающие в ультрафиолетовой области спектра.

Установлено, что такое фототермическое преобразование F-центров может быть использовано для регистрации трехмерных пропускающих голограмм.

3.3.4. Оптимизация создания регулярных структур из КМНЦ.

Полученные в главе 3 экспериментальные данные были использованы нами для определения оптимальных режимов формирования пространственно-периодических регулярных структур из квазиметаллических наночетров на основе F-X преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. Наиболее важным для практики параметром получаемых РСНЦ (фактически – объемных голограмм) является их итоговая дифракционная эффективность η_{max} . Данная величина согласно результатам, изложенным в главе 3, зависит от температуры записи и пространственной частоты ЗИК. Таким образом, из 3-х

мерного оптимизационного графика (рис. 3.21) $\eta_{\max}(T, \nu)$ можно определить оптимальные условия формирования [123].

Из рис. 3.21 видно, что для частот ЗИК ≤ 50 линий/мм температурная зависимость η_{\max} практически отсутствует. Для частот ЗИК ≥ 50 линий/мм наблюдается существование как температурного, так и частотного максимумов η_{\max} . Оптимальная запись, при которой достигается максимальное значение η_{\max} соответствует частотам ЗИК ~ 1000 линий/мм и температуре записи $\sim 270^\circ\text{C}$.

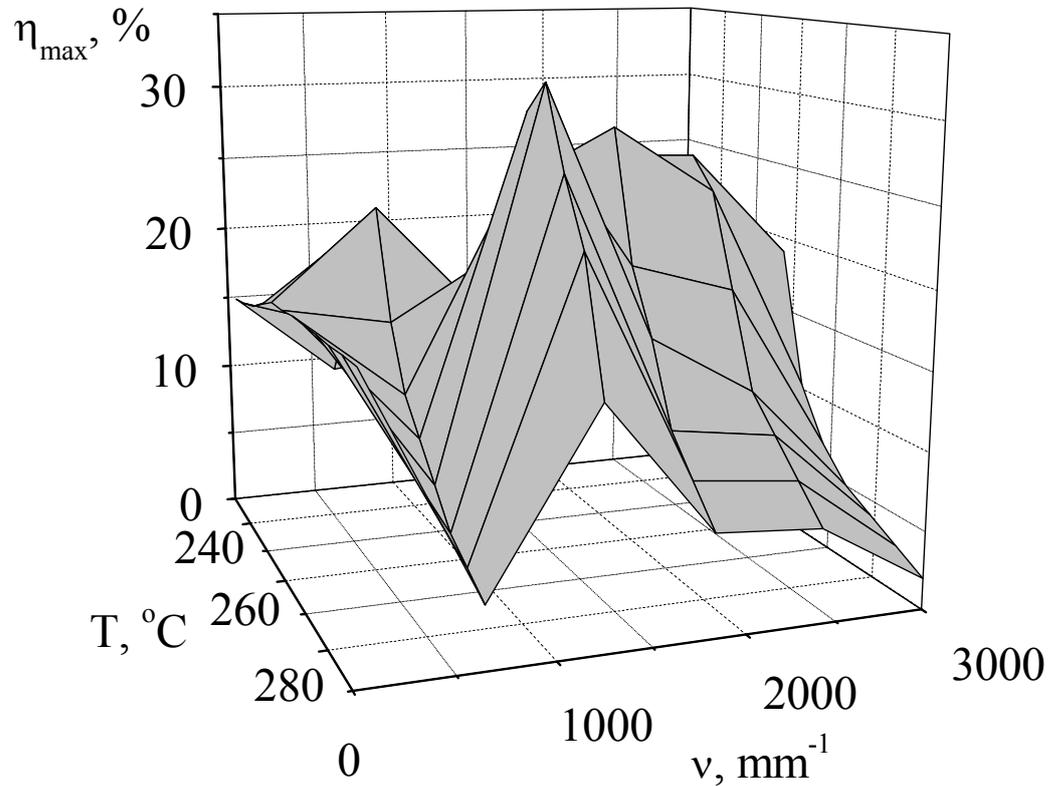


Рис. 3.21. Зависимость максимально достижимой дифракционной эффективности η_{\max} сформированной регулярной структуры от температуры записи и пространственной частоты формирующего ее СППСП.

3.4. Механизм формирования регулярных структур из КМНЦ в АО КСІ

Опираясь на изложенные выше факты можно однозначно сформулировать механизм формирования регулярных структур из наночентров в СППСП на молекулярном уровне. По результатам, полученным в параграфах 3.1 и 3.2 видно, что данный процесс является динамическим и характеризуется сложной неустойчивостью [135], весьма чутко реагирующей на изменяющиеся внешние условия.

Весь процесс можно условно разделить на пять стадий.

1. Начальным состоянием среды является равномерное распределение F-центров по объему кристалла и присутствие других типов наночентров в незначительной концентрации, определяется исключительно условиями термодинамического равновесия. После наложения СППСП при повышенной (~ 250 C) температуре исходные F-центры, находящиеся в данный момент времени в областях максимумов интенсивности СППСП поглощают фотоны света и коагулируют в X-центры. F-центры, находящиеся в минимумах освещенности СППСП остаются в неизменном состоянии. Ввиду различной спектральной способности F- и X-центров поглощать фотоны, между областями максимумов и минимумов интенсивности СППСП возникает модуляция коэффициента поглощения и, как следствие соотношений Крамерса-Кронига, показателя преломления. Это объясняет возникновение небольшого максимума на кинетиках изменения η РСНЦ, возникающей под действием СППСП. Т.е. данное преобразование находится в рамках локальной модели формирования РСНЦ.
2. В областях минимумов освещенности СППСП при формировании РСНЦ интенсивность света не равна нулю, например, за счет рассеяния света на формируемой РСНЦ. Поэтому, под действием такого света F-центры и

в минимумах СППСП постепенно коагулируют в центры Х-типа. Когда этот процесс завершится, в кристалле F-центры практически исчезнут, а Х-центры будут равномерно распределены по всему объему. Данная ситуация объясняет спадание η формируемой РСНЦ практически до нуля, вследствие исчезновения модуляции коэффициента поглощения и показателя преломления.

3. Зарядовая неустойчивость. В результате поглощения света F-центрами электроны в областях максимумов фототермически переходят в зону проводимости кристалла, образуя свободные носители заряда. Совершенно естественным является значительно более высокая подвижность электронов, по сравнению с анионными вакансиями. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, электрон гораздо меньше по размерам, что дает ему возможность диффундировать по наименее энергозатратному междоузельному механизму. Этого же анионные вакансии себе позволить не могут. Во-вторых, для анионной вакансии энергетически наиболее выгодно диффундировать путем перемещения нейтральных бивакансий. А это требует участия как минимум двух частиц, что значительно снижает вероятность данного процесса. Поэтому, электроны диффундируют в минимумы освещенности СППСП значительно быстрее анионных вакансий. В результате области минимумов СППСП при формировании РСНЦ заряжаются отрицательно, а области максимумов – положительно (эффект Дембера). Но известно, что Х-центр, несущий эффективный положительный заряд неустойчив и склонен к распаду. Следовательно, Х-центры в областях максимумов интенсивности света распадаются на анионные вакансии и электроны. Под действием локального наведенного электрического поля (ЭДС Дембера), анионные вакансии начинают дрейфовать из областей максимумов освещенности в минимумы и коагулировать в Х-центры. Таким образом происходит разрушение Х-центров в областях максимумов интенсивности света и их

пространственное перемещение в области минимумов интенсивности света.

4. Влияние электронных ловушек. Теперь необходимо вспомнить, что в кристалле имеется некоторое следовое количество ионов O^- и OH^- , которые являются эффективными ловушками для электронов (см. параграф 3.3). Электроны, находящиеся в зоне проводимости, могут быть захвачены на эти ловушки и таким образом локализованы. Однако при равномерном распределении ловушек по объему кристалла это не изменяет существенно динамику протекания процессов, поскольку электроны проводимости локализуются в основном в областях, где их плотность выше, т.е. в максимумах интенсивности света. Но известен тот факт, что X-центры небольшого размера обладают акцепторными свойствами, т.е. стремятся захватить электроны проводимости. Другими словами, небольшие X-центры (вновь образовавшиеся) являются весьма эффективными ловушками для электронов (по нашему мнению, эти центры являются не чистыми, а модифицированными входящими в их состав или расположенными в непосредственной близости примесными центрами - ионами O^- и OH^-). Следовательно количество электронов, захваченных в областях минимумов начинает увеличиваться пропорционально увеличению концентрации X-центров в них. Это приводит в свою очередь к лавинообразному увеличению напряженности локального электрического поля и практически полному передислоцированию X-центров в области минимумов интенсивности света. Это позволяет понять S-образный характер кинетической зависимости формирования РСНЦ, выходящей в итоге на некоторое стационарное значение.
5. Это стационарное состояние определяется балансом процесса дрейфа анионных вакансий из максимумов в минимумы и их же диффузии в обратном направлении. В результате в оптимальных условиях в областях максимумов образуются слои почти обесцвеченного кристалла.

ГЛАВА 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ФОТОХРОМНЫХ СИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СППСП

Цель настоящего раздела – численное моделирование зависимости фотоиндуцированных процессов в АО КСl (ответственных за возникновение РСНЦ) от концентрации центров окраски, пространственной частоты СППСП и др. параметров фототермического преобразования наночетров и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

4.1. Численное моделирование процессов формирования регулярных структур в аддитивно окрашенных кристаллах КСl в СППСП

Математическое описание предлагаемой модели (параграф 3.4) сводится к решению системы дифференциальных уравнений, достаточно сложной даже в условиях однородного освещения [61]. Рассмотрение только одной электронной подсистемы уже является достаточно сложной задачей.

Чтобы найти концентрации фотовозбужденных электронов n в зоне проводимости, запишем систему кинетических уравнений при условии $n \gg n_t$, где n_t – равновесная концентрация электронов в отсутствие фотовозбуждения [109, 136, 137]. Процесс фотовозбуждения электрона является двухступенчатым: после поглощения фотона вначале образуется возбужденный F^* -центр, глубина залегания электрона на котором отстоит на ~ 0.2 эВ от зоны проводимости, а затем электрон может термически осуществить переход в зону проводимости с образованием подвижного положительно заряженного α -центра. Интенсивность света в каждой

конкретной точке является постоянной и меняется вдоль координаты x (рис. 4.1) образца по закону:

$$I = I_0 / 2 * (1 + \cos(kx)) ,$$

где $k=2\pi/d$, d - период интерференционной картины.

$$\frac{dN^*}{dt} = \delta I (N - N^* - n_i - n) - N^* (\gamma_h^* + \alpha^*)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \gamma_i n (N_i - n_i) - \alpha_i n_i$$

$$\frac{dn}{dt} = \alpha^* N^* - \gamma_h n (n + n_i) - \frac{dn_i}{dt}$$

Здесь N , N^* , N_a, N_i , n_i – соответственно концентрации F-, F*-центров, агрегатных центров, ловушек и захваченных на них электронов, α^* , γ_h^* – вероятности термической ионизации и рекомбинации возбужденного F*-центра, γ_h – вероятность рекомбинации электрона со свободной анионной вакансией, γ_i и α_i – вероятности захвата электрона ловушкой и термического возбуждения его обратно в зону проводимости, δ – сечение захвата фотона F-центром, I – интенсивность возбуждающего света.

Мы не учитываем захват электронов F-центром с образованием F'-центра, так как уже при комнатной температуре их концентрация незначительна [32]. Однако наличие ловушек обязательно должно учитываться, поскольку при наличии достаточного количества электронных ловушек существенно изменяется как динамика изменения концентрации свободных электронов, так и ее стационарное значение, вследствие смены характера рекомбинации с бимолекулярного на мономолекулярный.

Необходимо также учесть изменение концентрации F-центров – уменьшение в результате их агрегации и увеличение в результате термически (и зарядово) стимулированной диссоциации агрегатных центров на исходные

F-центры. Если агрегация останавливается на стадии M-центра, эти реакции идут в соответствии с формулами:



Если агрегатные центры состоят из большего количества F-центров, цепочка формул соответственно удлиняется.

Если дополнительно учесть динамическое изменение интенсивности света I в результате его поглощения в объеме кристалла, это еще более усложнит данную систему уравнений.

Тем более сложно найти аналитическое решение этой системы в не исходно однородном световом поле, а СППСП, когда необходимо учитывать геометрию распределения интенсивности света и динамично меняющихся во времени пространственных распределений заряда, исходных и агрегатных центров. Поэтому фактически единственным способом решения поставленной задачи является метод численного моделирования.

Для проверки описанной в параграфе 3.4 диффузионно-дрейфовой модели была построена компьютерная симуляция. Моделирование производилось в среде DELPHY методом Монте-Карло. Полный текст расчетных процедур программы приведен в Приложении А. Моделировались пространственное распределение фотоЭДС Дембера, его динамика изменения в процессе перераспределения квазиметаллических центров и промежуточных продуктов их синтеза по объему кристалла в зависимости от пространственной частоты СППСП, температуры кристалла и др. внешних параметров (рис. 4.1) [135, 136].

Для облегчения процесса вычислений были использованы следующие упрощающие предположения:

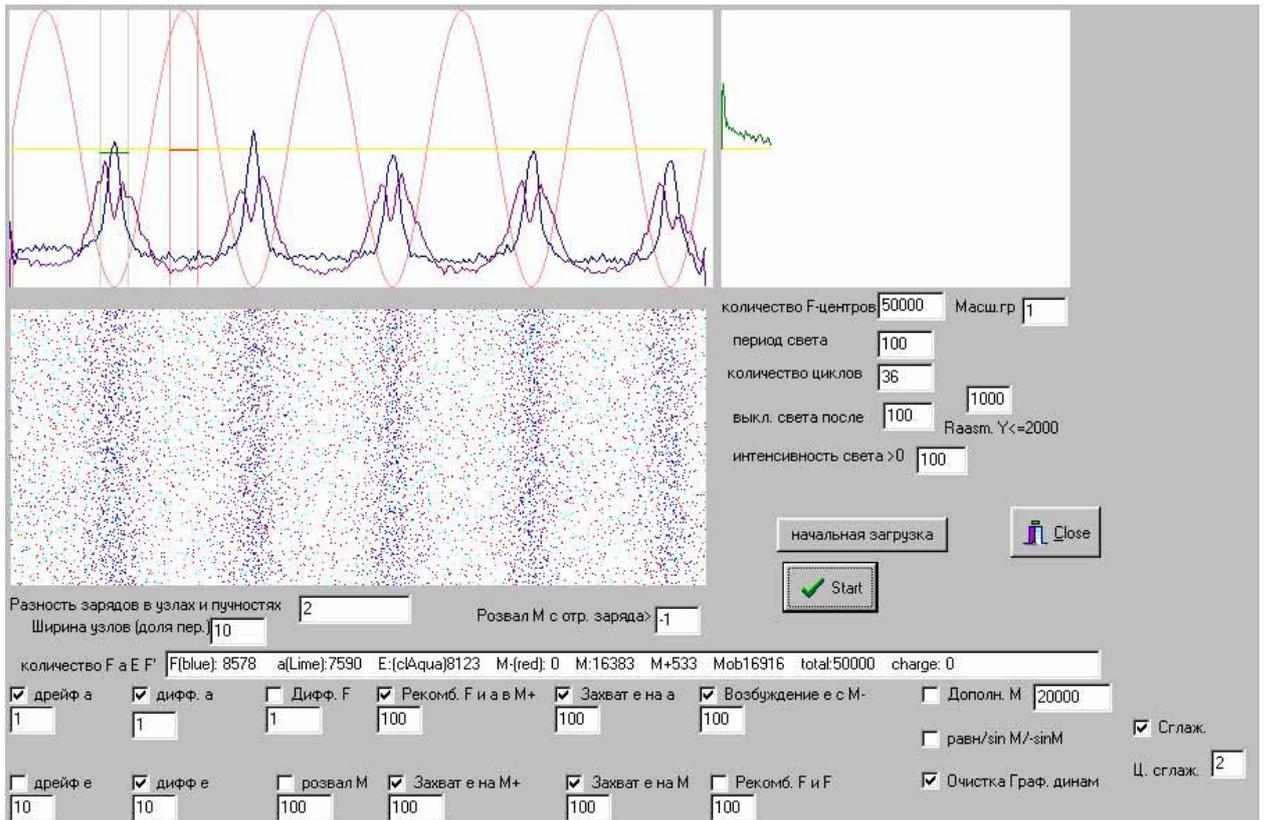


Рис. 4.1. Общий вид интерфейса программы.

Слева сверху – пространственное распределение света (красный), F-центров (синий) и агрегатных центров (пурпурный) вдоль координаты X в кристалле.

Справа сверху – кинетики изменения модуляции концентрации агрегатных центров между максимумами и минимумами СППСП (зеленый) (места срезов показаны слева вертикальными линиями).

Слева внизу – двумерный срез распределения F-центров (синий), агрегатных центров (красный), α -центров (желтый), электронов (голубой).

1. образцы имеют незначительную толщину, следовательно, изменением интенсивности света по толщине образца можно пренебречь.

2. F-центры и агрегатные центра являются локализованными, и подвижностью (как дрейфовой, так и диффузионной) обладают только F-центры, лишенные электрона (α -центры) и свободные электроны.

3. Фотоактивными являются только F-центры.

4. Процесс агрегации останавливается на стадии M-центров (2 F-центра), имитировавшими в данной модели X-центры.

5. Роль электронных ловушек могут играть как агрегатные центры, так и равномерно распределенные по кристаллу дополнительные центры, которые не принимают участия в фотохимических реакциях.

В данной модели M-центрам приписывались свойства X-центров: термическая неустойчивость и зарядовая неустойчивость (отрицательный заряд стабилизирует M-центры, положительный – делает их неустойчивыми [52]).

Все эти приближения при условиях наших экспериментов вполне близки к реальным. Однако в процессе дальнейшей работы над программами они будут уточняться, с целью сделать численную модель более похожей на фактические физические условия.

Следовательно, в данной модели участвуют следующие объекты:

1. Фотоны.

2. Нейтральные F-центры и положительно заряженные α -центры.

3. M-центры в 3 зарядовых состояниях – M^+ , M^0 , M^-

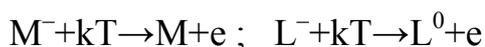
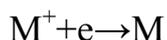
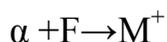
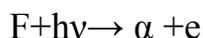
4. Электроны.

5. Электронные ловушки. Ими могут быть некие дополнительные центры L в состояниях L^0 и L^- , или сами агрегатные центры, если им разрешено состояние M^- .

Каждому объекту приписывался набор свойств: коэффициенты диффузии и дрейфа, характер их взаимодействия со светом, электрическим полем и между собой (возможность слияния или распада, которое вызывает

образование новых центров, или изменение зарядового состояния с выбросом или захватом электронов).

Учитывались следующие возможные реакции:



При построении более приближенной к реальности модели, в которой продуктами агрегации являются не M , а X -центры, коэффициент 2 в последней реакции следует увеличить как минимум на порядок, и учесть все промежуточные агрегатные центры – R (3 F -центра), N (4 F -центра) и т.д..

В каждом цикле обсчета вначале определялись изменения концентраций наночентров в соответствии с приведенными выше локальными уравнениями, а затем учитывалось перераспределение центров и свободных электронов по образцу в результате диффузии и дрейфа в соответствии с градиентами концентраций и напряженностью локальных электрических полей.

При моделировании была поставлена задача воспроизвести наблюдаемые экспериментально факты и определить условия их проявления.

Моделируемое явление: S-образное нарастание дифракционной эффективности РСНЦ.

Согласно предлагаемому физическому диффузионно-дрейфовому механизму, продуцирование электронных ловушек в процессе коагуляции обеспечивает S-образное нарастание дифракционной эффективности РСНЦ, а, следовательно, и модуляции концентрации наночентров, которые образуют

РСНЦ. Мы попытались добиться аналогичных результатов с помощью численной программы. Модели строились в 2 вариантах: в первом электронные ловушки отсутствовали либо ими являлись некоторые посторонние центры (L) с неизменной во времени концентрацией, равномерно распределенные по кристаллу; во втором – ловушками являются конечные продукты реакции (M-центры). Это учитывалось в соответствующих кинетических уравнениях (рис. 4.2).

Полученные расчетные данные подтверждают правильность модельных представлений, изложенных выше. При отсутствии захвата электронов агрегатными центрами (ловушки отсутствуют, или же ими являются посторонние центры, равномерно распределенные по кристаллу), диффузионно-дрейфовые процессы вполне могут обеспечить концентра-

цию агрегатных центров в минимумах СППСП, однако этого недостаточно для получения S-образного характера кинетики нарастания изменения концентрации наночетров (рис. 4.2(a), кривая 1).

Учёт же процесса захвата электронов агрегатными центрами позволяет получить S-образность кинетик. В этом случае заряд, сосредоточенный на ловушках, больше в местах, где плотность ловушек выше, то есть в узлах, что увеличивает напряженность поля между минимумами и максимумами СППСП и убыстряет дрейф α -центров в минимумы, где они коагулируют, образуя новые ловушки. Таким образом, реализуется механизм

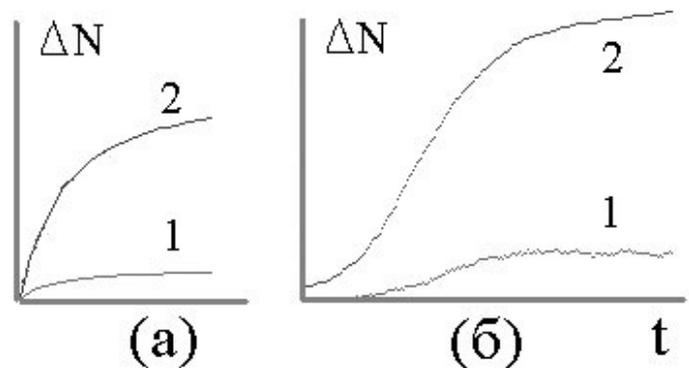


Рис. 4.2. Расчетные кинетики изменения модуляции заряда (1) и модуляции концентраций агрегатных центров ΔN (2).

а - электронные ловушки равномерно распределены по кристаллу.

б - электронными ловушками являются агрегатные центры.

положительной обратной связи, который может приводить к S-образной кинетике изменения разности концентраций агрегатных центров и модуляции заряда. (рис. 4.2(б)).

Можно заключить, что данные результаты компьютерного моделирования подтверждают предположение, что ловушками являются сами X-центры. Дополнительное подтверждение правильности этого заключения можно найти в [61], где показано, что в кристалле могут присутствовать достаточно глубокие ловушки порядка 0,4 эВ и их концентрация нарастает в процессе засветки кристалла, то есть ими являются агрегатные центры. Отсутствие таких ловушек в беспримесных, выращенных в вакууме, кристаллах доказывает, что ими не могут являться чистые агрегатные центры. Присутствие ловушек в кристаллах, выращенных из такого же сырья, но на воздухе, следовательно, содержащих примесные кислородные центры, подтверждает заключение, что ловушками являются агрегатные центры, модифицированные кислородной примесью.

Моделируемое явление: конечное практически полное перемещение X-центров из областей максимумов освещенности в области минимумов.

Для модельного получения такого перераспределения необходимо к механизмам, рассмотренным в предыдущем пункте, добавить механизм разрушения агрегатных центров в областях максимумов освещенности. Как показывают результаты моделирования, учет только термической их нестабильности не является достаточным. Поэтому, мы использовали предположение о зарядовой неустойчивости X-центров – отрицательный заряд делает их устойчивыми, положительный неустойчивыми [52]. Кинетики перераспределения наночентров, полученные в данном случае, наиболее близки к экспериментальным (рис. 4.2(б)) и можно получить практически полную концентрацию наночентров в минимумах СППС, в максимумах же остаются слои обесцвеченного кристалла.

В оптимальных условиях рассматриваемый механизм формирования РСНЦ может обусловить практически полное перемещение X-центров из областей максимумов освещенности в области минимумов (данный результат можно наблюдать на рис. 4.3(б)).

Моделируемое явление: пороговый характер формирования РСНЦ.

Так как X-центры разрушаются при участии не только теплового возбуждения, но и обязательно при наличии наведенной ЭДС Дембера, которая вызывает зарядение X-центров эффективным положительным зарядом, то естественно предположить наличие порогового значения напряженности электрического поля, при превышении которого баланс диффузионно-дрейфовых потоков нарушается, и процесс перераспределения наночентров между максимумами и минимумами резко убыстрится. Управление величиной ЭДС Дембера можно осуществлять путем изменения удельной мощности формирующего периодического светового поля. Экспериментально данное явление было рассмотрено в параграфе 3.2. Численные расчеты коррелируют с опытными данными и полностью подтверждают предположение о наличии критической величины напряженности локального электрического поля Дембера, и, соответственно, о наличии критического (порогового) значения плотности мощности света, после которого запись приобретает качественно другой характер.

Моделируемое явление: форма пространственного распределения концентрации F и X-центров (профиля штриха).

Варьируя параметры данной модельной системы, можно добиваться ситуаций, когда распределение наночентров относительно СППСП происходит неоднозначно (рис. 4.3).

Например иллюстрация 33а показывает случай, когда кривые пространственного распределения F-центров (синий) и X-центров (пурпурный) имеют по два концентрационных максимума, и сдвинуты одна относительно другой. На рис. 4.3(б) кривая, соответствующая F-центрам

имеет один, а X-центрам два максимума. Рис. 4.3(в) иллюстрирует подобную, но прямо противоположную ситуацию.

Это можно интерпретировать, как возникновение РСНЦ с пространственной частотой, отличающейся от частоты СППСП в k раз. При

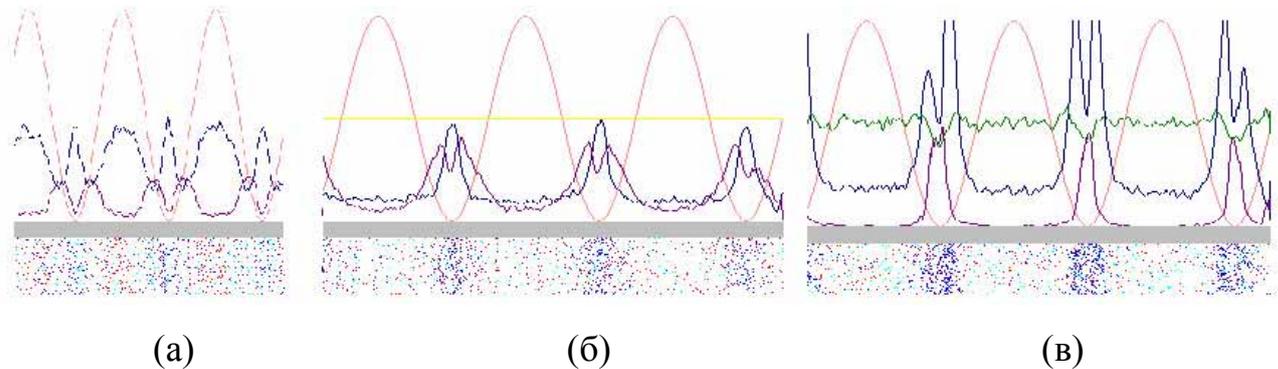


Рис. 4.3. Распределение наноцентров относительно СППСП при различных условиях формирования. Цвета соответствуют указанным на рис. 4.1.

этом число k варьируется в очень широких пределах и даже может быть дробной величиной. Данный факт можно рассматривать как мультичастотность формирующейся РСНЦ, чего никогда ранее не наблюдалось. Проверка этого факта (полученного исключительно из численных расчетов) экспериментальным путем описано в следующем параграфе. При этом было получено, что с увеличением экспозиции мультичастотность сглаживалась, k приближался к 1, что соответствовало разрушению дополнительных концентрационных максимумов РСНЦ и возрастанию интенсивности главного максимума, совпадающего по пространственной частоте с пространственным периодом СППСП.

Моделируемое явление: динамическая подстройка структур из наноцентров под формирующую их СППСП.

Перемещение СППСП вдоль поверхности образца с постоянной скоростью, не превышающей, однако, скорости диффузии нано-центров в данном веществе, приводит к возникновению волн перемещающихся центров (рис. 4.4), что в результате может привести к почти полной разгонке центров.

Это явление по своему действию сходно с перемещением примесей методом зонной плавки, и может использоваться в сходных целях, но значительно более точно и избирательно.

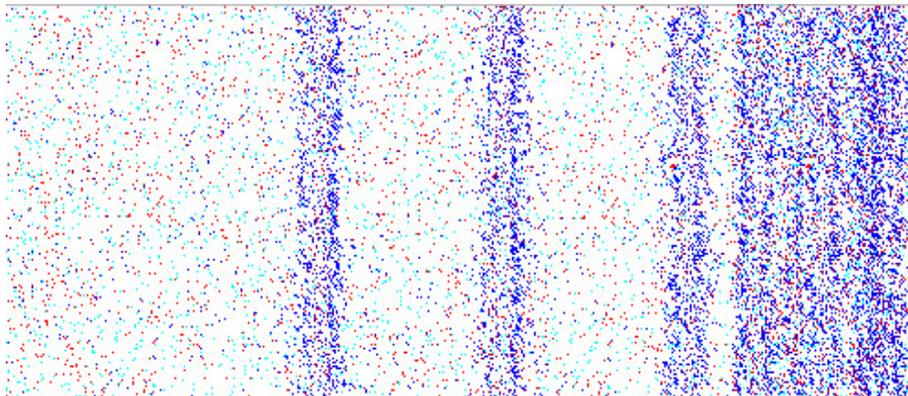


Рис. 4.4. Бегущая волна дрейфующих наночестров, синхронная перемещению СППСП.

4.2. Сравнение результатов численного моделирования с известными экспериментальными данными

В результате численного моделирования были получены кинетики модуляции концентрации наночетров окраски при различных внешних условиях (параметрах моделирования). Для их сравнения с экспериментальными результатами необходимо получить аналогичные величины. Непосредственное определение модуляции концентрации наночетров окраски представляет весьма сложную экспериментальную задачу.

Методика эксперимента была следующей. Для экспериментов использовались кристаллы KCl, выращенные из сырья марки ОСЧ по методу Чохральского на воздухе. Выращенные кристаллы раскалывали на отдельные пластинки размером $1 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$, и затем окрашивались аддитивным способом путем помещения кристаллов в бомбу вместе с металлическим калием и отжигом в течение 1 часа при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Концентрация F-центров в таких кристаллах составляла 10^{16} - 10^{17} см^{-3} . Данная среда является реверсивной, поэтому перед экспериментом образцы отжигались при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ в течение 10 минут для разрушения агрегатных четров. Эксперименты проводились на ряде образцов, выколотых из одного монокристалла и окрашенных в одной партии. В данном исследовании было использовано 3 монокристалла, количество образцов, полученных от каждого из них, составляло 10-15 шт.

Пространственная стабилизация СППСП и контроль величины дифракционной эффективности ($\eta = I_d / (I_d + I_n) * 100\%$, где I_d – интенсивность дифрагировавшего пучка, I_n – интенсивность прошедшего пучка света) формируемой дифракционной решетки в режиме on-line осуществлялись по методике, описанной в параграфе 2.2.

Так как в процессе формирования дифракционной решетки изменяется и коэффициент поглощения, и показатель преломления кристалла КСl, то дифракционная решетка является объемной амплитудно-фазовой. При этом решетка имеет синусоидальный профиль, так как повторяет топологию светового поля. Поэтому, согласно Когельнику [138], дифракционная эффективность такой решетки:

$$\eta = \left[\sin^2 \left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta_0} \right) + sh^2 \left(\frac{\alpha_1}{2 \cos \theta_0} \right) \right] e^{-\frac{2\alpha d}{\cos \theta_0}},$$

где α_1 и n_1 – амплитуды модуляций коэффициента поглощения и показателя преломления, α – усредненный коэффициент поглощения, d – толщина объемной решетки (кристалла), θ_0 – угол Брэгга.

В условиях нашего эксперимента λ , θ_0 , d – фиксированы, поэтому величина дифракционной эффективности η будет в каждый момент времени целиком определяться значениями α , α_1 и n_1 . Однако, как известно, модуляция коэффициента поглощения и показателя преломления являются величинами взаимозависимыми. Методика [107], частично описанная в §2.2, позволяет непосредственно во время формирования РСНЦ определять соотношение между α_1 и n_1 , т. е. сводя эти величины к непосредственной зависимости $n_1 = n_1(\alpha_1)$. Таким образом, решая обратную задачу, то есть, зная η и α , можно рассчитать величину α_1 .

Далее, по известной величине α_1 , используя формулу Смакулы [139] для приближения гауссовой формы кривой поглощения можно приближенно вычислить модуляцию концентрации наночентров:

$$n_0 = 5.24 \cdot 10^{17} \frac{1}{f} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W,$$

где n_0 – концентрация центров (см^{-3}), n – показатель преломления, f – сила осциллятора данного центра (для F-центра =1, для X-центра 0.8), α_{max} – коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения, W – полуширина полосы поглощения, см.

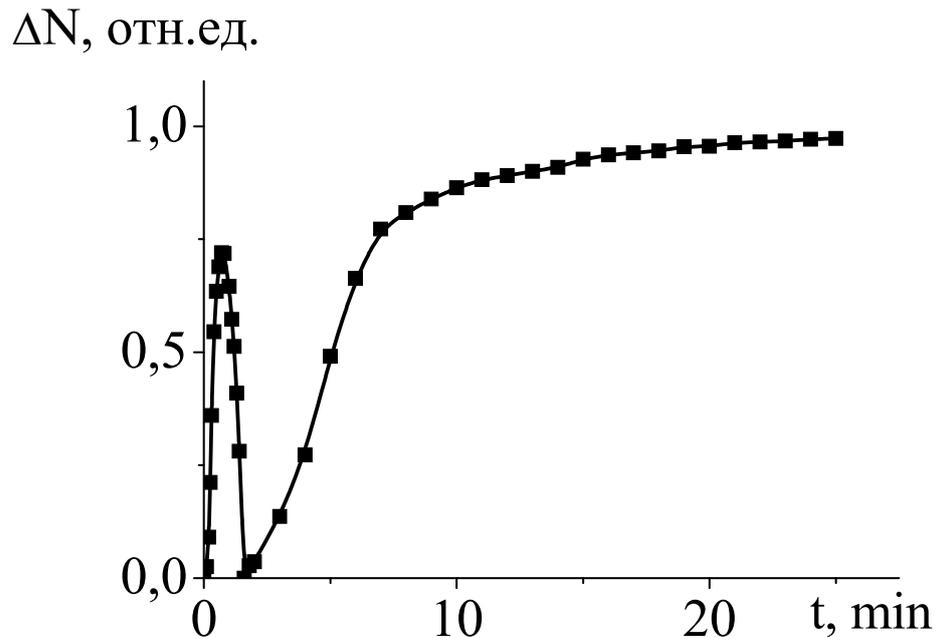


Рис. 4.5. Кинетика изменения модуляции концентрации наночентров в процессе формирования РСНЦ.

Результаты данного исследования приведены на рис. 4.5. Видна практически полная корреляция с модельными результатами (рис. 4.2, кривая 2).

Для проверки численных результатов по возникновению мультисоставных РСНЦ была сформирована РСНЦ при угле схождения световых пучков 24° и температуре 270°C . Световые пучки падали на поверхность кристалла симметрично относительно нормали к поверхности. Затем была зарегистрировано угловое распределение дифракционных максимумов РСНЦ (рис. 4.6).

Как видно, РСНЦ представляет собой действительно структуру со сложным профилем штриха, состоящую из целого набора подструктур с самыми разными пространственными частотами. Помимо этого, в процессе формирования регистрировалась кинетика изменения дифракционной эффективности (рис. 4.7).

Видно, что с увеличением экспозиции, подструктура, отвечающая за главный максимум, укрепляется, побочная подструктура разрушается в полном согласии с предсказанием.

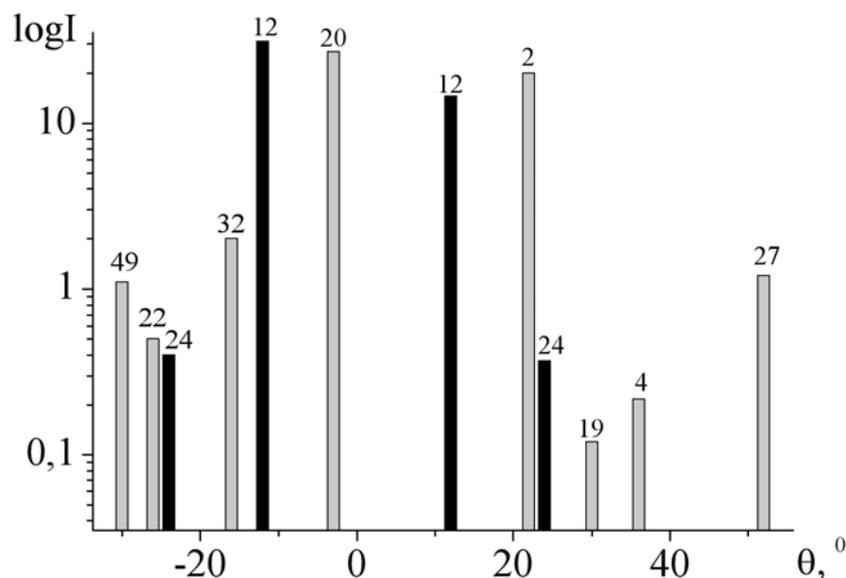


Рис. 4.6. Диаграмма интенсивностей дифракционных максимумов. По оси абсцисс отложен угол падения луча света, числа над столбиками означают угол дифракции в градусах.

Таким образом, полученные результаты численного моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными, позволяют объяснить наблюдаемые закономерности и характерные особенности, а также предположить эволюцию параметров физической системы в зависимости от изменяющихся внешних условий.

В частности, предсказано возникновение пространственной мультичастотности регулярных структур из квазиметаллических наночастиц, наличие которой, затем подтверждено экспериментально

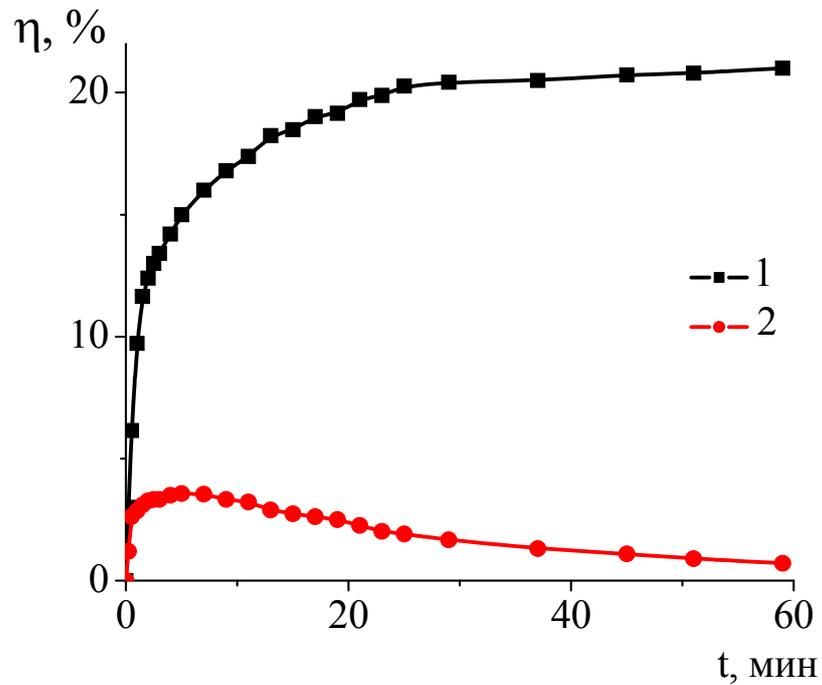


Рис. 4.7. Эволюция дифракционной эффективности главного дифракционного максимума при угле падения света, равного углу Брэгга (1) и одного из мультичастотных максимумов (2).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что механизм фототермического формирования регулярных структур из наночастиц в кристаллах КС1 зависит от пространственного периода стационарного пространственно-периодического светового поля, создающего данную структуру. При больших периодах СППСП механизм формирования РСНЦ носит локальный характер. При малых периодах появляется и диффузионно-дрейфовая составляющая между максимумами и минимумами СППСП за счет возникновения между ними электрических полей.

2. Впервые обнаружено, что формирование РСНЦ является динамичным, при изменении геометрии светового поля соответственно изменяется и геометрия РСНЦ.

3. Впервые экспериментально исследовано формирование регулярных структур из сложных ионно-вакансионных комплексов в СППСП в АО КС1 с совместно введенными катионными и анионными примесями. Предложен механизм формирования таких комплексов.

4. Впервые обосновано, что электронные ловушки в аддитивно окрашенных кристаллах КС1, выращенных на воздухе, которые обуславливают эффективное формирование РСНЦ – это центры O^- и OH^- . Показана возможность управления процессом формирования РСНЦ под действием СППСП путем создания таких центров при помощи облучения АО кристаллов КС1 дозированным ионизирующим излучением.

5. Впервые, основываясь на проведенных кинетических исследованиях формирования РСНЦ от температуры и пространственного периода СППСП, предложена методика формирования РСНЦ с заданными параметрами путем варьирования температурой и периодом формирующего СППСП.

6. Впервые предложена модель процесса формирования регулярных структур в СППСП, основанная на численно-математических расчетах. Результаты проведенных расчетов в соответствии с данной моделью, достаточно хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

7. На основании предлагаемой численно-математической модели предсказано возникновение пространственной мультичастотности регулярных структур из наночастиц, наличие которой подтверждено экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hideaki Ohnishi, Yukihiro Kondo, Kunio Takayanagi Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms // Nature.-1998.-Vol.395, №6704.-P.780-783.
2. Toulemonde M., Trautmann C., Balanzat E., Hjort K., Weidinger A. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams // Nucl. Instr. and Meth.(B)-2004.-Vol.216, №1.-P.1-8.
3. Wildoer. J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G., Smalley R.E., Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // Nature.-1998.-Vol.391.-P.59-62.
4. Щеулин А.С., Рыскин А.И. Новая фотохромная среда для записи оптической информации на основе кристалла флюорита // Оптика и спектроскопия.-1995.-Т.79, №1.-С.101-104.
5. Fitio V.M. Influence of non-linear recording of thick hologram on the effective value of modulated refractive index // Ukr.J.Phys.Opt.-2003.-Vol.4, №2.-P.94-100.
6. Castaneda B., Pedroza-Montero M., Melendrez R., Barboza-Flores M. Potassium halide detectors: novel results and applications // Phys. Stat. Sol.(b).-2000.-Vol.220, №1.-P.663-669.
7. Chandra B.P., Panday R. K., Jain Rashin. Фотопластический эффект в окрашенных кристаллах галогенидов щелочных металлов. // J. Phys. Indian A – 2001 75, № 4, P.443 – 447.
8. Chandra B.P., Vishwakarma H.L., Khare P.K. Deformation bleaching of coloration in alkali halide crystals // Phys. Stat. Sol.(b).-2001.-Vol.204, №2.-P.625-633.

9. Блистанов А.А., Казанцев С.Г., Кугаенко С.М. Щелочногалоидные кристаллы как материал силовой оптики широкоапертурных CO₂-лазеров // Изв.вузов.Матер.электрон.техн.-2002.-№1.-С.4-15.
10. Wu Jihuai, Huang Changcang, Xu Chenghuang Preparation of (KBr-KCl)(OH⁻):(F₂⁺)H color center laser crystal series and their spectral characteristics // Phys.Stat.Sol.(b).-2003.-Vol.38, №12.-P.1052-1057.
11. Зверьков В.А., Савельев В.В., Ванников А.В. Голографические методы исследования фотохимических процессов в конденсированных средах и новые материалы для голографической записи информации // Успехи научн. фотогр.-1990.-Т.26.-С.89-102.
12. Денисюк Ю.Н. Некоторые проблемы и перспективы голографии в трехмерных средах // Оптическая голография.-М: Мир, 1982.-Т.2.-С.691-792.
13. Денисюк Ю.Н., Савостьяненко Н.А., Васильева Е.И. Особенности записи голограмм в регистрирующей среде реоксан // УФН.-1990.-Т.26.-С.139-143.
14. Одулов С.Г., Соскин М.С., Хижняк А.И. Лазеры на динамических решетках.-М.: Наука, 1990.
15. Оптическая голография.-М.:Мир, 1982.-735с.
16. Peckus A., Gurevich B.S., Gurevich S.B., Kaupinen M.V. Influence of thermal processes in holographic media on the characteristics of information recording, storage and reconstruction. // Proc.SPIE.-2001.-Vol.4415.-P.33-38.
17. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике.-С.-Пб., 1992.-235с.
18. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи. // Оптический журнал.-1994.-№1.-С. 61-70.
19. Zilker Stephan J. Holographic data storage – the materials challenge // Chem.Phys.Chem.-2002.-Vol.3, №4.-P.333-334.

20. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах.- Томск: ТГУ, 1968.-390с.
21. Бодрягин В.И., Кудрявцев А.А., Шаталов А.А. Запись оптической информации на X-центрах в кристаллах // Приборы и техника эксперимента.-1973.-№4.-С.216-217.
22. Compton W.D., Rabin H. F-aggregate centers in alkali halide crystals // Solid State Phys.-1964.-Vol.16.-P.121-226.
23. Мандель В.Е., Нечаева Т.А., Попов А.Ю., Рыжков А.В., Тюрин А.В., Шугайло Ю.Б. Применение объемной стационарной решетки для амплитудной модуляции света // Оптический журнал. 1994, №10.- С. 19-21.
24. Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В., Шугайло Ю.Б. Бесконтактный голографический метод измерения линейных перемещений. // Оптический журнал, 2003, Т 70, №6, с. 57-61.
25. Белоус В.М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В., Шугайло Ю. Б. Метод измерения линейных перемещений в нанометровом диапазоне // ДАН Украины.-1994, N 9.- С. 91-94.
26. Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Нечаева Т. А., Тюрин А.В. Светоделитель на объемной голографической дифракционной решетке // ПТЭ.-1984.-N4.-С.241-242.
27. Ozols A., Nordman N., Nordman O. Effect of structure relaxation on the holographic recording in amorphous As_2S_3 films. // Optics Communication.- 1997.-Vol.136, №6.-P.365-369.
28. Ozols A., Nordman N., Nordman O., Riihola P. New mechanism for holographic recording in amorphous chalcogenide films using sub-band-gap light. // Phys. Rev.(B).-1997.-Vol.55, №21.-P.14236-14244.
29. Белоус В.М., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Механизм голографической записи на основе фототермического преобразования

- центров окраски в аддитивно окрашенных щелочно-галогидных кристаллах // Оптика и спектроскопия.-1999.-Т.87, №2.-С.327-332.
- 30.Ozols A., Kampars V., Reinfelds M., Kokars V. Hologram recording in azobenzene oligomers. // Proc.SPIE.-2003.-Vol.5123.-P.102-109.
- 31.Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принцип формирования голограмм в капиллярных композитах. // Оптика и спектроскопия.-1992.-Т.27, вып.3.-С.716-730.
- 32.Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах.-Иркутск: Вост.-Сиб.кн.изд., 1977.-208с.
- 33.Шаталов А.А. О фотохимическом превращении F-центров в кристаллах KCl при высоких температурах // ДАН СССР.-1953.-Т.92, №3.-С.549-552.
- 34.Готлиб В.И., Кристапсон Я.Ж., Шварц К.К., Экманис Ю.А., Коллоидальные центры и процесс радиолиза в щелочно-галогидных кристаллах // Радиационная физика, №7.-Рига: Зинатне, 1973.-С.143-196.
- 35.Ворожейкина Л.Ф., Политов Н.Г. Металлические и квазиметаллические центры в ионных кристаллах // Электронные и ионные процессы в твёрдых телах, Т.4.-Тбилиси: Мецниереба.-1971.-С.36-87.
- 36.Цаль Н.А., Пашковский М.В., Дидык Р.И. Коагуляция F-центров в фотохимически окрашенных кристаллах NaCl и KCl с анионными примесями // ФТТ.-1967.-Т.9, №1.-С.237-242.
- 37.Савостьянова М.В. Мельчайшие частицы металла внутри кристаллической решётки // УФН.-1939.-Т.22, №1.-С.168-192.
- 38.Шварц К.К., Экманис Ю.А., Удод В.В., Люшина А.Ф., Тиликс Ю.Е., Кан Р.А. Спектры поглощения и размер коллоидных центров в кристаллах NaCl и KCl // ФТТ.-1970.-Т.12, №3.-С.879-874.

39. Jain S.C., Arora N.D. Optical extinction of K colloids in KCl: their size distribution // *J.Phys.(C)*.-1974.-Vol.7, №18.-P.3427-3432.
40. Penley J.C., Witte R.S. Thermal bleaching of additively colored KCl // *J.Appl.Phys.*-1962.-Vol.33, №9.-P.2875-2879.
41. Cummings K.D., Garland J.C., Tanner D.B. Optical properties of a small-particle composite // *Phys.Rev.(B)*.-1984.-Vol.30, №8.-P.4170–4182.
42. Радченко И.С. Спектральный ход коэффициентов ослабления коллоидальными частицами калия в кристалле KCl // *Оптика и спектроскопия*.-1968.-Т.25, вып.6.-С.899-902.
43. Адамян В.М., Глауберман А.Е. теория осцилляционного эффекта в спектрах поглощения квазиметаллических центров в ионных кристаллах // *ФТТ*.-1969.-Т.11, вып.7.-С.1910-1919.
44. Scott A.B., Smith W.A. Thermal stability of F-centers in alkali halide crystals // *Phys.Rev.(B)*.-1961.-Vol.83, №3.-P.982-986.
45. Galleja L.M., Agullo-Lopez F. Nucleation and growth of potassium colloids in KCl single crystals // *Phys.Stat.Sol.(a)*.-1974.-Vol.25.-P.54-59.
46. Бодрягин В.И., Андышула Н.А. Термические превращения X-центров в кристаллах NaCl // *ФТТ*.-1974.-Т.16, вып.4.-С.1010-1014.
47. Doyle W.T. Absorbtion of light by colloids in alkali halide crystals // *Phys.Rev.(b)*.-1958.-Vol.111, №4.-P.1067-1072.
48. Удод В.В. Коагуляция F-центров в электролитически окрашенных кристаллах KCl // *ФТТ*.-1968.-Т.10, вып.11.-С.3492-3495.
49. Shluger A.L., Puchin V.E., Suzuki T., Tanimura K., Itoh N. Optical transitions of the H centers in alkali halides // *Phys.Rev.(B)*.-1995.-Vol.52, №6.-P.4017–4028.
50. Seitz F. Color centers in alkali halide crystals // *Rev.Mod.Phys.*-1954.-Vol.26. №1-P.7-94.

51. Удод В.В. Термодинамическое равновесие F-центров с продуктами их коагуляции в кристаллах KCl // ФТТ.-1969.-Т.11, вып.7.-С.2042-2044.
52. Глауберман А.Е., Цаль Н.А. Об одной модели образования X-центров в щелочно-галогидных кристаллах. // ФТТ, 1968, Т.10, №3, С. 935-937.
53. Глауберман А.Е., Белоус В.М., Нечаева Т.А. Флуктуационная модель центров светочувствительности в галогенидах серебра // ЖНиПФиК.-1968.-Т.13, вып.5.-С.436-442.
54. Sastry P.V. On the colloid evolution in alkali halide crystals: a proposed tentative mechanism // J.Phys.Sos.Jap.-1969.-Vol.26, №1.-P.73-81.
55. Theisen F.E., Scott A.B. // J.Chem.Phys.-1953.-Vol.20.-P.529-536.
56. Chassagne G., Durand D., Serughetti J., Hobbs L.W. The behavior of alkali metal colloids in additively colored potassium chloride crystals. I. Study by optical absorption and surface replicas - colloid size distribution // Phys.Stat.Sol.(a).-1977.-Vol.40.-P.629-642.
57. Chassagne G., Durand D., Serughetti J., Hobbs L.W. The behavior of alkali metal colloids in additively colored potassium chloride crystals. II. Study by transmission electron microscopy - colloid nucleation and growth // Phys.Stat.Sol.(a).-1977.-Vol.41.-P.183-190.
58. Crawford J.H. Model for radiation equilibrium between F- and M-centers in KCl // Phys.Rev.Lett.-1964.-Vol.12, №1.-P.28-30.
59. Giuliani G. Migration of anion vacancies and formation of complex colour centres in KCl // J.Phys. and Chem.Solids.-1969.-Vol.30, №1.-P.217-223.
60. Lüty F. Mechanism for low-activation energy motion of anion vacancies during F-centre aggregation // Proc. International Conf. "Colour centers in ionic crystals".-1971.-P.158.
61. Мандель В.Е., Попов А.Ю., Попова Е.В., Тюрин А.В. Механизм F-M преобразования центров окраски в кристаллах хлорида калия // Оптика и спектроскопия.- 1995.-Т.75, №3.-С. 457-462.

- 62.Топчян И.И. Энергии образования и связи бивакансий в ЩГК // Электронные и ионные процессы в тв. телах.-№10.-1980.-С.89-101.
- 63.Цаль Н.А., Пашковский М.В., Дидык Р.И. О роли катионных и анионных вакансий в образовании агрегатных центров в кристаллах КСl, активированных серебром и таллием // ФТТ.-1966.-Т.8, вып.7.-С.2015-2021.
- 64.Morato S.P., Lüty F. Photochemistry and reactions of OH⁻ defects and F-centers in alkali halides // J.Phys.Chem.Solids.-1980.-Vol.41.-P.1181-1186.
- 65.Tsal N.A., Didyk R.I. On the nature of X-centers in NaCl crystals with anionic impurities // Phys.Stat.Sol.(a).-1970.-Vol.40.-P.409-416.
- 66.Fritz B., Lüty F., Anger J. Der einfluss von OH⁻ -ionen auf absorptionsspektrum und ionenleitfähigkeit von KCl - einkristallen. // Z.Phys.-1963.-Т.174, h.2.-S.240-256.
- 67.Halama G., Tsen T., Lin S.H., Page J.B., Lüty F. Experimental and theoretical studies of energy transfer in F-center-OH⁻(OD⁻) defect pairs in KCl // Phys.Rev.(b).-1989.-Vol.39, №18.-P.13457-13464.
- 68.Stobe T.G. Influence of OH⁻ -ions on infrared absorption and ionic conductivity in LiF crystals. // J. Phys. Chem. Solids.-1967.-Vol.28, №8.-P. 1375-1382.
- 69.Baba M. Radiative and non-radiative processes of S²⁻ -vacancy centers and F-center formation in NaCl crystals // J.Phys.Soc. of Japan.-1986.-Vol.5, №7.-P.2422-2426.
- 70.Etzel H.W. Colloids in additively colored NaCl // Phys.Rev.(b).-1960.-Vol.118, №5.-P.1150-1153.
- 71.Kerkhoff F., Martienssen W., Sander W. Elektronenspin-resonanz und photochemie des U₂ -zentrums in alkalihalogenid-kristallen // Z.Phys.-1963.-Vol.173, №2.-P.184-191.

72. Богун А., Экштейн Ю., Лебл М., Трнка Я. Влияние гидролиза на образование коллоидов в кристаллах KCl и NaCl // Рост кристаллов.- М.: Наука, 1965.-Т.6, С.133-136.
73. Цаль Н.А., Пашковский М.В. О роли примесей в процессе коагуляции F-центров в кристаллах KCl // ФТТ.-1964.-Т.6, вып.3.-С.781-784.
74. Цаль Н.А., Пашковский М.В., Набитович И.Д. Исследование влияния анионных примесей на процесс коагуляции F-центров в кристаллах хлористого калия // ФТТ.-1964.-Т.6, вып.6.-С.1828-1833.
75. Ицкович З.С., Калнинь Ю.Х. Влияние двухвалентных катионных примесей на коагуляцию F-центров в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах // ФТТ.-1975.-Т.17, вып.5.-С.1543-1544.
76. Jain S.C., Sootha G.D., Optical, electron-spin-resonance and electrical studies of colloidal and F-aggregate centers in highly pure KCl crystals // Phys.Rev.(b).-1968.-Vol.171, №3.-P.1083-1089.
77. Watson L.R., Scott A.B. Effect of divalent cations on the coagulation of F-centers in potassium chloride // J.Chem.Phys.-1959.-Vol.30, №1.-P.342-343.
78. Sibley W.A., Russel J.R. Effects of impurities on the hardening and coloration of KCl irradiated at room temperature // J.Appl.Phys.-1965.-Vol.36, №3.-P.810-813.
79. Trullas J., Padro J.A. Diffusive transport properties in monovalent and divalent metal-ion halide melts: a computer simulation study // Phys.Rev.(B).-1997.-Vol.55, №18.-P.12210-12217.
80. Tsuboi T., Polosan S., Topa V. The $Pb^{2+}(Li)$ and $Pb^{2+}(Na)$ centres in KCl crystals // Phys. Stat. Sol.(a).-2000.-Vol.217, №2.-P.975-980.
81. Tubbs M.R., Wright D.K. Cathodochromic and photochromic alkali halide crystals for optical information storage // Phys.Stat.Sol.(a).-1971.-Vol.7.-P.155-160.

82. Дьяченко Н.Г., Тюрин А.В., Мандель В.Е., Шевелева А.С. Распределение гидроксильных ионов в кристаллах KCl, легированных кальцием. // УФЖ.-1976.-Т.21, №7.-С.1179-1182.
83. Голубцов В.В., Гольденберг А.Б. Термическая коагуляция F-центров в кристаллах KCl с примесью щелочных металлов // Оптика и спектроскопия.-1973.-Т.34, №3.-С.510-514.
84. Takeuchi N., Kumiko A., Masakazu I. Colloidal absorption band in additively colored potassium chloride containing copper // Jap.J.Appl.Phys.-1970.-Vol.9, №9.-P.1095-1097.
85. Aramburu J. A., Moreno M., Sousa C., de Graaf C., Illas F., Barriuso M.T. Neutral atoms in ionic lattices: excited states of KCl:Ag⁰ // Phys.Rev.(B).-2000.-Vol.62, №20.-P.13366-13375.
86. Zota Sorina, Enculescu Monika, Topa V. Aggregates of Ag⁻ and Cr⁻ ions in KCl. // Rom. Repts.-2000.-V.52, № 5.-P.515-520.
87. Aguado A. Ga⁺, In⁺, and Ti⁺ the impurities in alkali halide crystals: distortion trends. // J. Chem.-2000.-Vol.113, № 19.-P.8680-8650.
88. Ohgaku T., Suzuki K., Inabe K. Effect of mechanical factors on fractoluminescence of KCl:Ca²⁺ crystals after X-ray irradiation at room temperature // Phys. Stat. Sol.(a).-2002.-Vol.193, №2.-P.320-328.
89. Compton W.D. Phys.Rev (B).-1957.-Vol.107, №10.-P.1271-1274.
90. Кристапсон Я.Ж. Радиационные коллоидальные центры в щелочно-галогенидных кристаллах // Изв.АН Латв.ССР, Сер. физ. и тех. наук.-1970.-№1.-С.34-39
91. Morato S.P., Lüty F. Hydrogen defects from uv photodissociation of OH⁻ centers in alkali halides // Phys.Rev.(b).-1980.-Vol.22, №10.-P.4980-4991.
92. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.- М.:Гос.изд.физ.-мат.лит.,1963.-494с.
93. Смит Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982.-558 с.

94. Van Heerden P.J. Theory of optical information storage in solids // *Appl. Optics.*-1963.-Vol.2.-P.392-400.
95. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // *Оптика и спектроскопия.*-1963.-Т.15, №4.-С.522-532.
96. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения II // *Оптика и спектроскопия.*-1965.-Т.18, №2.-С.286-293.
97. Salminen O., Riihola P., Ozols A., Viitala T.. Spatially resolved optical studies of F-center diffusion in KBr crystals. // *Phys.Rev.(B).*-1996.-Vol. 53, №10.-P.6129-6136.
98. Raita E., Ozols A., Salminen O. Efficient nonlinear amplitude recording of holographic gratings in electrolytically colored potassium bromide crystals // *Applied Optics.*-Vol. 34, №5.-1995.-P. 838-841.
99. Voszka R., Tokes Sz., Kolin P., Raksanyi K. Information storage by F- X_k - centers conversion // *Journal de Physique.*-1976.-Tome 37, №12.-P.84-85.
100. Абрамишвили М.Г., Гарибашвили К.А., Квачадзе В.Г., Котариа В.А., Тимофеева Э.Е. Особенности создания квазиколлоидных центров носителей голографической информации в аддитивно окрашенных кристаллах KCl-KOH, KCl-KNO₃ // *Оптика и спектроскопия.*-1991.-Т.70, вып.2.-С.411-415.
101. Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Нечаева Т. А., Тюрин А.В. Запись голограмм на основе F-X преобразования центров окраски в аддитивно окрашенных кристаллах KBr // *УФЖ.*-1987.-Т.32, №3.-С.361-362.
102. Алексеев-Попов А. В. О предельной дифракционной эффективности объемных амплитудных голограмм // *ЖТФ.*-1981.-Т.51, №6.-С.1275-1278.

103. Алексеев-Попов А. В., Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В. Дисперсия оптических параметров в толстых амплитудно-фазовых голограммах // Оптика и спектроскопия.-1979.-Т.47, вып.3.-С. 583-587.
104. Алексеев-Попов А. В., Дьяченко Н.Г., Мандель В.Е., Тюрин А.В. Особенности записи голограмм в кристаллах КСl на основе F-X преобразования // Письма в ЖТФ.-1979.-Т.5, вып.12.-С.709-712.
105. Алексеев-Попов А.В., Гевелюк С.А. Влияние сдвига между амплитудной и фазовой компонентами голограммы на её угловую селективность // Сб. трудов V Всесоюзной конф. по голографии.-Рига.-1985.-т.1.-С.65-66.
106. Андриенко Н.И., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Динамика электронно-ионных процессов при оптическом разрушении F-центров в КСl // Фотоэлектроника.-1991.-вып.3.-С.84-90.
107. Белоус В.М., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Определение амплитудной и фазовой модуляций в процессе трехмерной голографической записи // Оптика и спектроскопия.-1994.-Т.76, №1.-С.105-108.
108. Павлов А.Н., Седов В.В. Механизм низкоэнергетической фототермической записи оптической информации на кристаллах хлорида натрия // Журнал науч. и прикл. фото- и кинематографии.-1988.-т.33, №2.-С. 114-119.
109. Попов А.Ю. Фотостимулированные процессы в щелочно-галогенидных кристаллах и халькогенидных стеклообразных полупроводниках при записи объемных голограмм: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05.-Одесса, 1995.-161с.
110. Popov A.Yu., Belous W.M., Mandel V. E., Shugailo Yu.B., Tyurin A.V. Drift model of photoinduced processes in alkali-halide crystals during volume hologram recording // Proc.SPIE.-1999.-Vol.3904.-P.195-200.
111. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974, 540 с.

112. Bader T.R. Hologram gratings: Amplitude and phase components // *Appl. Opt.*-1975.-Vol.14, №12.-P.2818-2819.
113. Батомункуев Ю.Ц., Мещеряков Н.А. Стабилизация положений интерференционных полос при записи объемной голограммы в реальном времени // *Автоматрия.*-2000.-№ 1.-С.50-56.
114. Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В., Шугайло Ю.Б. Стабилизация интерференционной картины при записи объемных пропускающих голограмм. // *Оптический журнал*, 2003, том 70, №10, стр. 72-75.
115. Peironen K.E., Vaittinen A. Light-induced refractive index change in some F colored alkali halide crystals // *J. of Phys. C: Solid State Physics.*-1982.-Vol.30.-L415-L418.
116. Ворожейкина Л.Ф., Мумладзе В.В., Шаталин И.Д. Голограммы в облученных кристаллах хлорида калия // *Журнал прикладной спектроскопии.*-1978.-Т.29, вып.3.-С.552-554.
117. Шварц К.К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках.-Рига: Зинатне,1986.-232с.
118. Тюрин А.В. Физико-химические процессы в щелочногалоидных кристаллах и халькогенидных стеклообразных полупроводниках, определяющие регистрацию трехмерных голограмм: Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17.-Одесса, 1995.-413с.
119. Владимиров Д., Попов А., Тюрин О. Температурна залежність створення колоїдів у кристалах КСІ в просторово-періодичних світлових полях. // *Збірник тез Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2004.*-Львів.-2004.-С. 95-96.
120. Rolfe J., Morrison S. R. Absorption spectra of F-aggregate centers in KCl crystals // *Phys.Rev.(B).*-1977.-Vol.15, №6.-P.3211-3224.
121. Vladimirov D.A., Mandel V.E., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Optical properties of colloid nanostructure prepared in spatial-periodic light fields //

- Book of Abstracts VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications».-Odesa.-2004.-P.377-378.
122. Владимиров Д.А., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl // Оптика и спектроскопия.-2005.-Т.99, №1.-С.155-158.
123. Марков В.Б., Одулов С.Г., Соскин М.С. Запись фазовых голограмм в кристаллах ниобата лития. // Регистрирующие среды для голографии.-Л.: Наука, 1975.-С. 127-134.
124. Vladimirov D.A., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Dinamic 3D holographic information recording in KCl crystals // Proceeding of the «Fourth international young scientists conference on applied physics».-Kyiv.-2004.-P.72.
125. Калнинь Ю.Х., Озерский В.Я. Энергия активации процесса термического разрушения X-центров в ЩГК // Изв.АН Латв.ССР.-1979.-№2.-С.39-42.
126. Владимиров Д.А., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях // Тезисы докладов Третьей Всеукраинской конференции молодых ученых “Информационные технологии в науке, образовании и технике” (ИТОНТ). - Черкассы.-2002.-С. 13-15.
127. Владимиров Д.А., Мак В.Т., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Влияние ионизирующего облучения на электронно-ионные процессы в щёлочно-галогидных кристаллах при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей // Тези доповідей 1-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-1).-Одеса.-2002.-С. 98-99.
128. Денисюк Ю.Н. Принципы голографии.-Л.: Наука, 1978.-123 с.

129. Владимиров Д.О., Мандель В.Ю., Попов А.Ю., Тюрин О.В. Влияние поперечного ультрафиолетового засвечения на голографические характеристики адитивно забарвленных кристаллов КСl // Фотоэлектроника.-2002.-№11.-С. 98-99.
130. Владимиров Д.А., Мак В.Т., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Влияние ионизирующего облучения на электронно-ионные процессы в щелочно-галогидных кристаллах при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей // Фотоэлектроника.-2003.-№12.-С. 41-45.
131. Владимиров Д.О., Попов А.Ю., Тюрин О.В. Влияние легирования на процесс формирования коллоидных частинок в кристаллах хлорида калия // Сборник тезисов Всеукраїнської конференції студентів, аспірантів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2003.-Львів.-2003.-С. 77.
132. Vladimirov D.A., Mandel V.E., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Photothermal Conversion of F-centers in Additively Colored Potassium Chloride Crystals with Cationic and Anionic Impurities // Ukr. J. Phys. Opt.-2004.-Vol.5, №4.-P. 131-135.
133. Першиц Я.Н., Шонин В.Н., Примесные комплексы в ЦГК // Кристаллизация и свойства кристаллов и тонких пленок.-Л.:ЛПИ, 1977.-С.83-93.
134. Попов А.Ю., Тюрин А.В., Владимиров Д.А. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях. // Вісник Черкаського університету, Сер. фіз.-мат. науки.-2003.-Вип.53.-С.122-131.
135. Kawano Katsunori, Minabe Jiro, Nitsu Takehiro, Ishii Tsuomi, Nishikata Yasunari, Baba Kazuo Optical computing by a vector holographic memory system // Opt.Lett.-2000.-Vol.25, №15.-P.1077-1079.

136. Popov A.Yu., Tyurin A.V. Computer simulation of hologram recording processes in alkali-halide crystals // Proceeding of the XIV international School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals".-Odessa.-1999.-P.71.
137. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Механизмы высокотемпературной голографической записи в материалах состава AsS // ФТТ.-1996.-Т.38, №2.-С.379-390.
138. Kogelnic H. Coupled wave theory for thick hologram gratings // The Bell Syst. Techn. J.-1969.-Vol.48, №9.-P.2909-2947.
139. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела.-М: Наука, 1949.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Владимиров Д.О., Мандель В.Ю., Попов А.Ю., Тюрин О.В. Вплив попереднього ультрафіолетового засвітлення на голографічні характеристики адитивно забарвлених кристалів КСІ // Фотоелектроніка.-2002.-№11.-С. 98-99.
2. Владимиров Д.А., Мак В.Т., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Влияние ионизирующего облучения на электронно-ионные процессы в щёлочно-галогидных кристаллах при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей // Фотоелектроніка.-2003.-№12.-С. 41-45.
3. Попов А.Ю., Тюрин А.В., Владимиров Д.А. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях. // Вестник Черкасского университета Сер. физико-математические науки.-2003.-выпуск 53.-С.122-131.
4. Vladimirov D.A., Mandel V.E., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Photothermal Conversion of F-centers in Additively Colored Potassium Chloride Crystals with Cationic and Anionic Impurities // Ukr. J. Phys. Opt.-2004.-Vol.5, №4.-P. 131-135.
5. Владимиров Д.А., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах КСІ // Оптика и спектроскопия.-2005.-Т.99, №1.-С.147-150.
6. Владимиров Д.А., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Компьютерное моделирование фотоиндуцированной диффузионно-дрейфовой неустойчивости в пространственно-периодических световых полях // Тезисы докладов Третьей Всеукраинской конференции молодых

- ученых «Информационные технологии в науке, образовании и технике» (ИТОНТ).-Черкассы.-2002.-С. 13-15.
7. Владимиров Д.А., Мак В.Т., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Влияние ионизирующего облучения на электронно-ионные процессы в щёлочно-галогидных кристаллах при воздействии стационарных пространственно-периодических световых полей // Тези доповідей 1-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-1).-Одеса.-2002.-Т.1.-С. 98-99.
 8. Владимиров Д.О., Попов А.Ю., Тюрин О.В. Вплив легування на процес формування колоїдних частинок у кристалах хлориду калію // Збірник тез Всеукраїнської конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2003.-Львів.-2003.-С. 77.
 9. Владимиров Д., Попов А., Тюрин О. Температурна залежність створення колоїдів у кристалах КСІ в просторово-періодичних світлових полях. // Збірник тез Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2004.-Львів.-2004.-С. 95-96.
 10. Владимиров Д.А., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Оптимизация режимов записи голограммных оптических элементов оптических сенсоров в кристаллах КСІ // Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» СЕМСТ-1.-Одеса.-2004.-С.130.
 11. Vladimirov D.A., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Dinamic 3D holographic information recording in KCl crystals // Proceeding of the «Fourth international young scientists conference on applied physics».-Kyiv.-2004.-P.72.
 12. Владимиров Д.А., Мандель В.Е., Попов А.Ю., Тюрин А.В. Объемный эффект Дембера в аддитивно окрашенных кристаллах КСІ // Тези

доповідей 2-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-2).-Чернівці.-2004.-Т.2.-С. 64.

13. Vladimirov D.A., Mandel V.E., Popov A.Yu., Tyurin A.V. Optical properties of colloid nanostructure prepared in spatial-periodic light fields // Book of Abstracts VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications».-Odesa.-2004.-P.377-378.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Текст процедур программы численного моделирования формирования регулярных структур из наночентров в стационарных пространственно- периодических световых полях

```

procedure VosbudF(); {vosbuzdenie F-centrov}
  var i,j,period,x:integer;
begin
  {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn); MasE=(p,e,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  period:=strtoint(edit9.text);
  x:=strtoint(edit4.text);
  for i:=0 to 500 do begin
    for j:=0 to rasmY do begin
      if masFa[i,j]=F then begin
        //if random(x)>random(100) then begin
        if random(round(x* (sin(i*2*pi/period)+1) ))>random(100) then begin
          if masE[i,j]=p then begin
            masFa[i,j]:=a;
            masE[i,j]:=e;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end; {end vosbuzdenie F-centrov}

```

```

procedure DiffE(); {диффузия электронов}
var cik,i,j,ir,jr,DDif:integer;
begin
  DDif:= strtoint(edit8.text);
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  For cik:=1 to strtoint(edit6.text) do begin {cikli diffusii e}
    for i:=0 to 500 do begin      {prohod от 0 до 500}
      for j:=0 to rasmY do begin
        if masE[i,j]=e then begin
          ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);
          jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
          if ir<0 then ir:=0;
          if ir>500 then ir:=500;
          if jr<0 then jr:=0;
          if jr>rasmY then jr:=rasmY;
          if masE[ir,jr]=p then begin
            masE[i,j]:=p;
            masE[ir,jr]:=q;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
  for i:= 0 to 500 do begin
    for j:=0 to rasmY do begin
      if masE[i,j]=q then masE[i,j]:=e;
    end;
  end;      {end prohod от 0 до 500}
  for i:=500 downto 0 do begin    {prohod от 500 до 0}
    for j:=rasmY downto 0 do begin
      if masE[i,j]=e then begin

```

```

ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);
jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
if ir<0 then ir:=0;
if ir>500 then ir:=500;
if jr<0 then jr:=0;
if jr>rasmY then jr:=rasmY;
if masE[ir,jr]=p then begin
  masE[i,j]:=p;
  masE[ir,jr]:=q;
end;
end;
end;
end;
for i:= 0 to 500 do begin
  for j:=0 to rasmY do begin
    if masE[i,j]=q then masE[i,j]:=e;
  end;
end;    {end prohod от 500 до 0}
end;    {end ciklov diffusii e}
end;    {end диффузия электронов}

procedure Diffa(); {диффузия а}
var i,j,ir,jr,DDif:integer;
begin
  DDif:= strtoint(edit7.text);
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  for i:=0 to 500 do begin    {prohod от 0 до 500}
    for j:=0 to rasmY do begin
      if masFa[i,j]=a then begin
        ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);

```

```

jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
if ir<0 then ir:=0;
if ir>500 then ir:=500;
if jr<0 then jr:=0;
if jr>rasmY then jr:=rasmY;
if masFa[ir,jr]=o then begin
    masFa[i,j]:=o;
    masFa[ir,jr]:=g;
end;
end;
end;
end;
for i:= 0 to 500 do begin
    for j:=0 to rasmY do begin
        if masFa[i,j]=g then masFa[i,j]:=a;
    end;
end;          {end prohod ot 0 do 500}
for i:=500 downto 0 do begin    {prohod ot 500 do 0}
    for j:=rasmY downto 0 do begin
        if masFa[i,j]=a then begin
            ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);
            jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
            if ir<0 then ir:=0;
            if ir>500 then ir:=500;
            if jr<0 then jr:=0;
            if jr>rasmY then jr:=rasmY;
            if masFa[ir,jr]=o then begin
                masFa[i,j]:=o;
                masFa[ir,jr]:=g;
            end;

```

```

    end;
  end;
end;
for i:= 0 to 500 do begin
  for j:=0 to rasmY do begin
    if masFa[i,j]=g then masFa[i,j]:=a;
  end;
end;      {end prohod от 500 до 0}
end;    {end диффузия a}

```

```

procedure DiffF(); {диффузия F}
var i,j,ir,jr,DDif:integer;
begin
  DDif:= strtoint(edit14.text);
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  for i:=0 to 500 do begin    {prohod от 0 до 500}
    for j:=0 to rasmY do begin
      if masFa[i,j]=F then begin
        ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);
        jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
        if ir<0 then ir:=0;
        if ir>500 then ir:=500;
        if jr<0 then jr:=0;
        if jr>rasmY then jr:=rasmY;
        if masFa[ir,jr]=o then begin
          masFa[i,j]:=o;
          masFa[ir,jr]:=g;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

end;
for i:= 0 to 500 do begin
  for j:=0 to rasmY do begin
    if masFa[i,j]=g then masFa[i,j]:=F;
  end;
end;    {end prohod от 0 до 500}
for i:=500 downto 0 do begin    {prohod от 500 до 0}
  for j:=rasmY downto 0 do begin
    if masFa[i,j]=F then begin
      ir:=i+random(DDif+1)*(random(3)-1);
      jr:=j+random(DDif+1)*(random(3)-1);
      if ir<0 then ir:=0;
      if ir>500 then ir:=500;
      if jr<0 then jr:=0;
      if jr>rasmY then jr:=rasmY;
      if masFa[ir,jr]=o then begin
        masFa[i,j]:=o;
        masFa[ir,jr]:=g;
      end;
    end;
  end;
end;
end;
end;
for i:= 0 to 500 do begin
  for j:=0 to rasmY do begin
    if masFa[i,j]=g then masFa[i,j]:=F;
  end;
end;    {end prohod от 500 до 0}
end;    {end диффузия F}

procedure DreifSila();    {вычисление силы дрейфа}

```

```

    {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn); MasE=(p,e,q);}
var
    i,i1:integer;
begin
    for i:=0 to 500 do begin
        masFdreifX[i]:=0;
        for i1:=0 to 500 do begin
            if (i<>i1) then begin
                masFdreifX[i]:= masFdreifX[i]+charm[i1]/(i-i1)*abs(i-i1)/100;
            end;
        end;
        masFdrRou[i]:=round(masFdreifX[i]);
    end;
end; {end вычисление силы дрейфа}

```

```

procedure Drifta(); {drift a-центров}
var
    i,j,i2,j2,ir,jr,rad:integer;
    DlinDrifta,ra:real;
begin
    {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn.g); MasE=(p,e,q);}
    DlinDrifta:=strtofloat(edit10.text);
    rasmY:=strtoint(edit17.text);
    for i:=0 to 500 do begin
        for j:=0 to rasmY do begin
            if masFa[i,j]=a then begin
                ra:=masFdreifX[i]*DlinDrifta;
                rad:=round(ra*2/3+ra/3*random);
                For i2:=abs(rad) downto 1 do begin
                    ir:=i+i2*rad div abs(rad);

```

```

jr:=j+random(3)-1;
if ir<0 then ir:=0;
if ir>500 then ir:=500;
if jr<0 then jr:=0;
if jr>rasmY then jr:=rasmY;
if masFa[ir,jr]=o then begin
  masFa[i,j]:=o;
  masFa[ir,jr]:=g;
  break;
end;
end;
end;
end;
end;
end;
for i2:= 0 to 500 do begin
  for j2:=0 to rasmY do begin
    if masFa[i2,j2]=g then masFa[i2,j2]:=a;
  end;
end;
end; { end drift а-центров}

procedure DriftE(); {drift электронов}
var
  i,j,i2,j2,ir,jr,rad:integer;
  DlinDriftE,ra:real;
begin
  {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn.g); MasE=(p,e,q);}
  DlinDriftE:=strtofloat(edit11.text);
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  for i:=0 to 500 do begin

```

```

for j:=0 to rasmY do begin
  if masE[i,j]=e then begin
    ra:=-masFdreifX[i]*DlinDriftE;
    rad:=round(ra*2/3+ra/3*random);
    For i2:=abs(rad) downto 1 do begin
      ir:=i+i2*rad div abs(rad);
      jr:=j+random(3)-1;
      if ir<0 then ir:=0;
      if ir>500 then ir:=500;
      if jr<0 then jr:=0;
      if jr>rasmY then jr:=rasmY;
      if masE[ir,jr]=p then begin
        masE[i,j]:=p;
        masE[ir,jr]:=q;
        break;
      end;
    end;
  end;
end;
end;
end;
for i2:= 0 to 500 do begin
  for j2:=0 to rasmY do begin
    if masE[i2,j2]=q then masE[i2,j2]:=e;
  end;
end;
end; { end drift электронов}

procedure RecombF_a(); {rekombinacia F i a v M+}
var zah,i,j,ip,jp,r1,r2:integer;
ver:integer;

```

```

begin
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  ver:=strtoint(edit20.text);
  for i:=1 to 499 do begin
    for j:=1 to (rasmY-1) do begin
      if (masFa[i,j]=a) then begin
        zah:=0;
        for r1:=-1 to 1 do begin
          if zah=1 then break;
          for r2:=-1 to 1 do begin
            if zah=1 then break;
            ip:=i+r1;
            jp:=j+r2;
            if (i<>ip) and (j<>jp)and (masFa[ip,jp]=F)and(zah=0)then begin
              if random(ver)>=random(100) then begin
                masFa[ip,jp]:=o;
                masFa[i,j]:=Mp;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end; {end rekombinacia F i a v M+}

```

```

procedure ZahvatE_Mplus(); {захват электронов на M+ центрах и образование
M}

```

```

var i,j,zah,jp,ip,r1,r2,ver:integer;
begin
  {fa= 1:F, 2:Fa, 3:M-, 4:M, 5:M+}
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  ver:=strtoint(edit21.text);
  for i:=5 to 495 do begin
    for j:=5 to rasmY-5 do begin
      if (masFa[i,j]=Mp) then begin
        zah:=0;
        for r1:=-4 to 4 do begin
          if zah=1 then break;
          for r2:=-4 to 4 do begin
            if zah=1 then break;
            ip:=i+r1;
            jp:=j+r2;
            if (i<>ip) and (j<>jp)and (masE[ip,jp]=e)and(zah=0)then begin
              if random(ver)>random(100) then begin
                masFa[i,j]:=M;
                masE[ip,jp]:=p;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end; {end захват электронов на M+центрах и образование M}

```

```

procedure ZahvatE_a(); {захват электронов на а центрах и образование F}
  var i,j,zah,jp,ip,r1,r2,ver:integer;
begin
  {fa= 1:F, 2:Fa, 3:M-, 4:M, 5:M+}
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  ver:=strtoint(edit22.text);
  for i:=2 to 498 do begin
    for j:=2 to (rasmY-2) do begin
      if (masFa[i,j]=a) then begin
        zah:=0;
        for r1:=-2 to 2 do begin
          if zah=1 then break;
          for r2:=-2 to 2 do begin
            if zah=1 then break;
            ip:=i+r1;
            jp:=j+r2;
            if (i<>ip) and (j<>jp)and (masE[ip,jp]=e)and(zah=0)then begin
              if random(ver)>random(100) then begin
                masFa[i,j]:=F;
                masE[ip,jp]:=p;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end; {end захват электронов на а центрах и образование F}

```

```

procedure ZahvatE_M(); {захват электронов на M центрах и образование M-}
  var i,j,zah,jp,ip,r1,r2,ver:integer;
begin
  {fa= 1:F, 2:Fa, 3:M-, 4:M, 5:M+}
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  ver:=strtoint(edit23.text);
  for i:=4 to 496 do begin
    for j:=4 to rasmY-4 do begin
      if (masFa[i,j]=M) then begin
        zah:=0;
        for r1:=-2 to 2 do begin
          if zah=1 then break;
          for r2:=-2 to 2 do begin
            if zah=1 then break;
            ip:=i+r1;
            jp:=j+r2;
            if (i<>ip) and (j<>jp)and (masE[ip,jp]=e)and(zah=0)then begin
              if random(ver)>random(100) then begin
                masFa[i,j]:=Mn;
                masE[ip,jp]:=p;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
end;
end;
end;
end;
end;

```



```

end;
end; {end rekombinacia F i F v M}

procedure Vozbujd_e_s_M(); {Возбуждение электронов с M- центра и
образование M и e }
var i,j,zah,jp,ip,r1,r2,ver:integer;
begin
  {fa= 1:F, 2:Fa, 3:M-, 4:M, 5:M+}
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text); //количество строк по вертикали
  ver:=strtoint(edit25.text);
  for i:=4 to 496 do begin
    for j:=4 to rasmY-4 do begin
      if (masFa[i,j]=Mn) then begin
        zah:=0;
        for r1:=-2 to 2 do begin
          if zah=1 then break;
          for r2:=-2 to 2 do begin
            if zah=1 then break;
            ip:=i+r1;
            jp:=j+r2;
            if (i<>ip) and (j<>jp)and (masE[ip,jp]=p)and(zah=0)then begin
              if random(ver)>random(100) then begin
                masFa[i,j]:=M;
                masE[ip,jp]:=e;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

    end;
  end;
end;
end; {end Возбуждение электронов с M- центра и образование M и e}

```

```

procedure RosvalM(); {rozval M v F i F }
  var zah,i,j,ip,jp,r1,r2,rozval,uroven,ver:integer;
begin
  {(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  uroven:=strtoint(edit12.text);
  ver:=strtoint(edit26.text);
  for i:=1 to 499 do begin
    for j:=1 to (rasmY-1) do begin
      if (masFa[i,j]=M)and (charm[i]>uroven) then begin
        rozval:=round(-uroven+charm[i]);
        if random(rozval*ver)>=random(1000) then begin
          zah:=0;
          for r1:=-1 to 1 do begin
            if zah=1 then break;
            for r2:=-1 to 1 do begin
              if zah=1 then break;
              ip:=i+r1;
              jp:=j+r2;
              if (i<>ip) and (j<>jp)and (masFa[ip,jp]=o)and(zah=0) then begin
                masFa[ip,jp]:=F;
                masFa[i,j]:=F;
                zah:=1;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

        end;
    end;
end;
end;
end;
end; {rozval M v F i F }

```

```

procedure RisKristFa(); {Рисунок кристалла}

```

```

var i,j:integer;

```

```

begin

```

```

    rasmY:=strtoint(edit17.text);

```

```

    With paintbox2.canvas do begin

```

```

        For i:=1 to 500 do begin

```

```

            For j:=1 to rasmY do begin

```

```

                case MasFa[i,j] of

```

```

                    o: pixels [i,j]:=clWhite;

```

```

                    F: pixels [i,j]:=clblue;

```

```

                    a: pixels [i,j]:=clred;

```

```

                    Mp,M,Mn: pixels [i,j]:=clpurple;

```

```

                end;

```

```

                case masE[i,j] of

```

```

                    e: pixels [i,j]:=clAqua;

```

```

                end;

```

```

            end;

```

```

        end;

```

```

    end;

```

```

end; {end Рисунок кристалла}

```

```

procedure grafShabl(); {вывод шаблона графиков распределения центров в
кристалле}

```

```

var i,x,period,dolPer:integer;
begin
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  with paintbox1,canvas do begin
    {очистка графика}
    brush.color:=clwhite;
    floodfill(100,100,clolive,fsborder);
    {очистка графика}
    period:=strtoint(edit9.text); {ввод периода света}
    {ВЫВОД графика света}
    x:=strtoint(edit4.text);
    moveto(1,rasmY-x-round(sin(1/period)*x));
    pen.color:=$9999ff;
    for i:=2 to 500 do begin
      lineto(i,100-round(sin(i*2*pi/period)*100));
    end;    {ВЫВОД графика света}
    dolPer:=strtoint(edit15.text);
      {ВЫВОД узлов и пучностей}
    pen.color:=clMoneygreen;
    moveto(round(period*3/4)-(period div dolPer),0);
    lineto(round(period*3/4)-(period div dolPer),200);
    moveto(round(period*3/4)+(period div dolPer),0);
    lineto(round(period*3/4)+(period div dolPer),200);
    pen.color:=$9999ff;
    moveto(round(period*5/4)-(period div dolPer),0);
    lineto(round(period*5/4)-(period div dolPer),200);
    moveto(round(period*5/4)+(period div dolPer),0);
    lineto(round(period*5/4)+(period div dolPer),200);
    {end ВЫВОД узлов и пучностей}
    {ВЫВОД нуля заряда}
  end;
end;

```

```

moveto(1,100);
pen.color:=clyellow;
lineto(500,100);
{end вывод нуля заряда}
end;
end; {end вывод шаблона графиков распределения центров в кристалле}

```

```
//сглаживание
```

```

procedure Sglag(var Msg:Mvr);
var
  i,j,k: integer;
  sum,d:real;
begin
  k:=strtoint(edit19.text);
  For i:=k to 500-k do begin
    sum:=0;
    d:=0;
    For j:=-k to k do begin
      if j<>0 then begin
        sum:=sum+Msg[i+j]/abs(j);
        d:=d+1/abs(j);
      end
    else begin
      sum:=sum+Msg[i+j];
      d:=d+1;
    end;
  end;
  Msg[i]:=round(sum /d);
end;
end;

```

```
//end сглаживание
```

```
procedure GrafPB1(Sg:Mvr; mash:real; sdvig:integer);
```

```
  var i:integer;
```

```
begin
```

```
  if checkbox16.Checked then sglag(Sg);
```

```
  with paintbox1.canvas do begin
```

```
    moveto (0,200-sdvig-round(mash*Sg[0]));
```

```
    for i:=1 to 500 do begin
```

```
      lineto (i,200-sdvig-round(mash*Sg[i]));
```

```
    end;
```

```
  end;
```

```
end;
```

```
procedure podchet(); {Подсчет всех центров и вывод простр. распред}
```

```
var i,j,kolF,kola,kolE,kolM,kolMp,kolMn, kolMob,
```

```
    kolChar,CharPuch,CharUz,period,dolper:integer;
```

```
FPuch,FUz,MPuch,MUz:integer;
```

```
mash:real;
```

```
begin
```

```
  {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn); MasE=(p,e,q);}
```

```
  kolF:=0;
```

```
  kola:=0;
```

```
  kolE:=0;
```

```
  kolM:=0;
```

```
  kolMp:=0;
```

```
  kolMn:=0;
```

```
  kolMob:=0;
```

```
  kolChar:=0;
```

```
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
```

```

for i:= 0 to 500 do begin
  Fm[i]:=0;
  am[i]:=0;
  FOb[i]:=0;
  Mpm[i]:=0;
  Mm[i]:=0;
  Mnm[i]:=0;
  MOb[i]:=0;
  em[i]:=0;
  charm[i]:=0;
  for j:=0 to rasmY do begin
    case MasFa[i,j] of
      F: Fm[i]:=Fm[i]+1;
      a: am[i]:=am[i]+1;
      Mp: Mpm[i]:=Mpm[i]+1;
      M: Mm[i]:= Mm[i]+1;
      Mn: Mnm[i]:=Mnm[i]+1;
    end;
    case MasE[i,j] of
      e: em[i]:=em[i]+1;
    end;
  end;
  charm[i]:=am[i]+Mpm[i]-em[i]-Mnm[i];
  Mob[i]:= Mm[i]+Mnm[i]+Mpm[i];
  FOb[i]:=Fm[i]+am[i];
  //charm[i]:=round(strtoint(edit4.text)*(sin(i*2*pi/strtoint(edit9.text))));//sinys
  kolChar:=kolChar+charm[i];
  kolF:=kolF+Fm[i];
  kola:=kola+am[i];
  kolMp:=kolMp+Mpm[i];

```

```

kolM:=kolM+Mm[i];
kolMn:=kolMn+Mnm[i];
kolMob:=kolMn+kolMp+kolM;
kolE:=kolE+em[i];
end;
edit3.text:='F: '+inttostr(kolf)+' a:'+inttostr(kola)+
' E:'+inttostr(kolE)+' M-: '+inttostr(kolMn)+
' M:'+inttostr(kolM)+' M'+inttostr(kolMp)+' Mob'+inttostr(kolMob)+
' total:'+inttostr(kolf+kola+2*kolMn+2*kolM+2*kolMp)+
' charge: '+inttostr(kolChar);
    {Вывод количества центров в столбцах на картинку paintbox1}
mash:= strtofloat(edit18.text);
{F} if CheckBox17.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clBlue; GrafPB1(Fm,mash,0); end;
{a} if CheckBox18.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clRed; GrafPB1(am,mash,0); end;
{F+a} if CheckBox25.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clNavy; GrafPB1(Fob,mash,0); end;
{e} if CheckBox19.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clAqua; GrafPB1(em,mash,0); end;
{M,M-,M+} if CheckBox21.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clpurple; GrafPB1(Mob,mash,0); end;
{M-} if CheckBox23.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clLime; GrafPB1(Mnm,mash,0); end;
{M+} if CheckBox22.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clfuchsia; GrafPB1(Mpm,mash,0); end;
//{M} if CheckBox22.checked then begin paintbox1.canvas.pen.Color:=clred;
GrafPB1(Mm,mash,0);
{charge} if CheckBox20.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clGreen; GrafPB1(charm,mash,100); end;

```

```

{sila dreifa} if CheckBox24.checked then begin
    paintbox1.canvas.pen.Color:=clGray; GrafPB1(masFdrrou,mash,100); end;
    {end вывода количества центров в столбцах на картинку paintbox1}
    {подсчет заряда в узлах и пучностях}
    CharPuch:=0;
    CharUz:=0;
    FPuch:=0;
    FUz:=0;
    MPuch:=0;
    MUz:=0;
    period:=strtoint(edit9.text);
    dolPer:=strtoint(edit15.text);
    for i:=period*5 div 4-(period div dolPer)
        to period*5 div 4+(period div dolPer) do begin
            CharPuch:=CharPuch+charm[i];
            FPuch:=FPuch+Fm[i]+am[i];
            MPuch:=MPuch+Mnm[i]+Mpm[i]+Mm[i];
        end;
    CharPuch:=CharPuch div (dolPer*2);
    for i:=period*3 div 4-(period div dolPer)
        to period*3 div 4+(period div dolPer) do begin
            CharUz:=CharUz+charm[i];
            FUz:=FUz+Fm[i]+am[i];
            MUz:=MUz+Mnm[i]+Mpm[i]+Mm[i];
        end;
    CharUz:=CharUz div (dolPer*2);
    {end подсчет заряда в узлах и пучностях}
    {Выведение заряда в узлах и пучностях}
    For i:=round(period*5/4)-(period div dolPer)to
        round(period*5/4)+(period div dolPer) do begin

```

```

    paintbox1.canvas.Pixels[i,100-round(mash*CharPuch)]:=clred;
end;
For i:=round(period*3/4)-(period div dolPer) to
    round(period*3/4)+(period div dolPer) do begin
    paintbox1.canvas.Pixels[i,100-round(mash*CharUz)]:=clgreen;
end;
{end Выведение заряда в узлах и пучностях}
{Вывод динамики}
with paintbox3.canvas do begin
    Pixels[cikl,100]:=clyellow;//provodimost
    if cikl<=strtoint(edit5.text) then pen.color:=clgreen
        else pen.color:=claqua;
    Lineto(cikl,100-round(mash*(CharPuch-CharUz)));
    {if (FPuch+FUz)<>0 then
        Pixels[cikl,100-round((FUz-FPuch)/(FPuch+FUz)*100)]:=clblue;
    if (MPuch+MUz)<>0 then
        Pixels[cikl,100-round((MUz-MPuch)/(MPuch+MUz)*100)]:=clred;
    }
    Pixels[cikl,200-round(mash*kolE/30)]:=clblue;//provodimost
end;
edit13.text:=inttostr(round(CharPuch-CharUz));
end; {end Подсчет всех центров и вывод простр. распред}

begin
{Start programmi}
{(O,F,a,Mp,M,Mn,g); (e,p,q);}
randomize;
rasmY:=strtoint(edit17.text);
cikl:=strtoint(edit1.text);
edit1.text:=inttostr(cikl+1); //счетчик времени

```

```

if cikl<=strtoint(edit5.text) then VosbudF(); {vosbuzdenie F-centrov}
if checkbox4.checked then DiffE(); {диффузия электронов}
if checkbox3.checked then Diffa(); {диффузия а}
if checkbox6.checked then DiffF(); {диффузия F}
if checkbox7.checked then RecombF_a(); {rekombinacia F i a v M+}
if checkbox8.checked then ZahvatE_Mplus(); {захват электронов на M+
центрах и образование M}
    if checkbox9.checked then ZahvatE_a(); {захват электронов на а центрах и
образование F}
    if checkbox10.checked then ZahvatE_M(); {захват электронов на M центрах
и образование M-}
    if checkbox11.checked then Vozbujd_e_s_M(); {Возбуждение электронов с
M- центра и образование M и e }
    if checkbox12.checked then RecombF_F(); {rekombinacia F i F v M}
    if checkbox5.checked then RosvalM(); {rozval M v F i F }
    if (checkbox1.checked) or (checkbox2.checked) or (checkbox24.checked)
        then DreifSila(); {вычисление силы дрейфа}
    if checkbox2.checked then DriftE(); {drift электронов}
    if checkbox1.checked then Drifta(); {drift а-центров}
    RisKristFa(); {Рисунок кристалла}
    grafShabl(); {вывод шаблона графиков распределения центров в
кристалле}
    podchet(); {Подсчет всех центров и вывод простр. распред}
    {cikl}
end;

procedure podchet(); {Подсчет всех центров и вывод простр. распред}
var i,j,kolF,kola,kolE,kolM,kolMp,kolMn,
    kolChar,CharPuch,CharUz,period,dolper:integer;
FPuch,FUz,MPuch,MUz:integer;

```

```

begin
  {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn); MasE=(p,e,q);}
  kolF:=0;
  kola:=0;
  kolE:=0;
  kolM:=0;
  kolMp:=0;
  kolMn:=0;
  kolChar:=0;
  for i:= 0 to 500 do begin
    Fm[i]:=0;
    am[i]:=0;
    Mpm[i]:=0;
    Mm[i]:=0;
    Mnm[i]:=0;
    em[i]:=0;
    charm[i]:=0;
    for j:=0 to rasmY do begin
      case MasFa[i,j] of
        F: Fm[i]:=Fm[i]+1;
        a: am[i]:=am[i]+1;
        Mp: Mpm[i]:=Mpm[i]+1;
        M: Mm[i]:= Mm[i]+1;
        Mn: Mnm[i]:=Mnm[i]+1;
      end;
      case MasE[i,j] of
        e: em[i]:=em[i]+1;
      end;
    end;
    charm[i]:=am[i]+Mpm[i]-em[i]-Mnm[i];
  end;
end;

```

```

//charm[i]:=round(strtoint(edit4.text)*(sin(i*2*pi/strtoint(edit9.text))));//sinys
kolChar:=kolChar+charm[i];
kolF:=kolF+Fm[i];
kola:=kola+am[i];
kolMp:=kolMp+Mpm[i];
kolM:=kolM+Mm[i];
kolMn:=kolMn+Mnm[i];
kolE:=kolE+em[i];
end;
edit3.text:='F(blue): '+inttostr(kolf)+' a(Lime):'+inttostr(kola)+
' E:(clAqua)'+inttostr(kolE)+' M-(red): '+inttostr(kolMn)+
' M:'+inttostr(kolM)+' M'+inttostr(kolMp)+
' total:'+inttostr(kolf+kola+2*kolMn+2*kolM+2*kolMp)+
' charge: '+inttostr(kolChar);
{вывод количества F и a -центров в столбцах на картинку}
for i:=0 to 500 do begin
with paintbox1.canvas do begin
{F} Pixels[i,200-
5*round((Fm[i]+Fm[i+1]+Fm[i+2]+Fm[i+3]+Fm[i+4])/5)]:=clblue;
{a} Pixels[i,200-
5*round((am[i]+am[i+1]+am[i+2]+am[i+3]+am[i+4])/5)]:=clLime;
{e} Pixels[i,200-
5*round((em[i]+em[i+1]+em[i+2]+em[i+3]+em[i+4])/5)]:=clAqua;
{M,M-,M+} Pixels[i,200-
5*round((Mnm[i]+Mnm[i+1]+Mnm[i+2]+Mnm[i+3]+Mnm[i+4]+
Mpm[i]+Mpm[i+1]+Mpm[i+2]+Mpm[i+3]+Mpm[i+4]+
Mm[i]+Mm[i+1]+Mm[i+2]+Mm[i+3]+Mm[i+4])/15]]:=clred;
//{M+} Pixels[i,200-
5*round((Mpm[i]+Mpm[i+1]+Mpm[i+2]+Mpm[i+3]+Mpm[i+4])/5)]:=clred;
//{M} Pixels[i,200-

```

```

5*round((Mm[i]+Mm[i+1]+Mm[i+2]+Mm[i+3]+Mm[i+4])/5)]:=clred;
{charge} Pixels[i,100+round(charm[i])]:=clgreen;
{сила дрейфа} Pixels[i,100+round(masFdreifX[i])]:=clgray;
  end;
end; {end вывода количества F и a -центров в столбцах на картинку}
{подсчет заряда в узлах и пучностях}
CharPuch:=0;
CharUz:=0;
FPuch:=0;
FUz:=0;
MPuch:=0;
MUz:=0;
period:=strtoint(edit9.text);
dolPer:=strtoint(edit15.text);
for i:=period*5 div 4-(period div dolPer)
  to period*5 div 4+(period div dolPer) do begin
  CharPuch:=CharPuch+charm[i];
  FPuch:=FPuch+Fm[i]+am[i];
  MPuch:=MPuch+Mnm[i]+Mpm[i]+Mm[i];
end;
CharPuch:=CharPuch div dolPer*2;
for i:=period*3 div 4-(period div dolPer)
  to period*3 div 4+(period div dolPer) do begin
  CharUz:=CharUz+charm[i];
  FUz:=FUz+Fm[i]+am[i];
  MUz:=MUz+Mnm[i]+Mpm[i]+Mm[i];
end;
CharUz:=CharUz div 20;
{end подсчет заряда в узлах и пучностях}
{Выведение заряда в узлах и пучностях}

```

```

For i:=round(period*5/4)-(period div dolPer)to
    round(period*5/4)+(period div dolPer) do begin
    paintbox1.canvas.Pixels[i,100+CharPuch]:=clGreen;
end;
For i:=round(period*3/4)-(period div dolPer) to
    round(period*3/4)+(period div dolPer) do begin
    paintbox1.canvas.Pixels[i,100+CharUz]:=clGreen;
end;
{end Выведение заряда в узлах и пучностях}
{Вывод динамики}
with paintbox3.canvas do begin
    if cikl<=strtoint(edit5.text) then pen.color:=clgreen
        else pen.color:=claqua;
    Lineto(cikl,100-round(CharPuch-CharUz));
    if (FPuch+FUz)<>0 then
        Pixels[cikl,100-round((FUz-FPuch)/(FPuch+FUz)*100)]:=clblue;
    if (MPuch+MUz)<>0 then
        Pixels[cikl,100-round((MUz-MPuch)/(MPuch+MUz)*100)]:=clred;
end;
edit13.text:=inttostr(round(CharPuch-CharUz));
end; {end Подсчет всех центров и вывод простр. распред}

procedure ZapolnenieMasFa(); {начальное заполнение кристалла центрами}
var i,j,N:integer;
    period,x,r:integer;
begin
    {MasFa=(o,F,a,Mp,M,Mn.g); MasE=(o,e,q);}
    N:=0;
    repeat
        i:=random(501);

```

```

j:=random((rasmY+1));
if MasFa[i,j]=o then begin
  MasFa[i,j]:=F;
  N:=N+1;
end;
until N>=strtoint(edit2.text);
  {end F-центров}
//дополн. M
N:=0;
if checkbox15.checked then repeat
  i:=random(501);
  j:=random((rasmY+1));
  if Masfa[i,j]=o then begin
    period:=strtoint(edit9.text);
    x:=strtoint(edit4.text);
    case checkbox14.state of
      cbchecked: r:= random(round(x*(sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbgrayed: r:= random(round(x*(-sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbunchecked: r:= random(100);
    end;
    if r>random(100) then begin
      //MasFa[i,j]:=m;
      MasFa[i,j]:=mp;
      N:=N+1;
    end;
  end;
until N>=strtoint(edit16.text);
//end дополн. M {-sin M}
//дополн. a
N:=0;

```

```

if checkbox26.checked then repeat
  i:=random(501);
  j:=random((rasmY+1));
  if Masfa[i,j]=o then begin
    period:=strtoint(edit9.text);
    x:=strtoint(edit4.text);
    case checkbox14.state of
      cbchecked: r:= random(round(x*(sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbgrayed:  r:= random(round(x*(-sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbunchecked: r:= random(100);
    end;
    if r>random(100) then begin
      MasFa[i,j]:=a;
      N:=N+1;
    end;
  end;
until N>=strtoint(edit27.text);
//end дополн. М  {-sin a}
//дополн. e
N:=0;
if checkbox27.checked then repeat
  i:=200+random(50);
  j:=random((rasmY+1));
  if masE[i,j]=p then begin
    period:=strtoint(edit9.text);
    x:=strtoint(edit4.text);
    case checkbox14.state of
      cbchecked: r:= random(round(x*(sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbgrayed:  r:= random(round(x*(-sin(i*2*pi/period)+1)));
      cbunchecked: r:= random(100);
    end;
  end;
end;

```

```

end;
if r>random(100) then begin
  masE[i,j]:=e;
  N:=N+1;
end;
end;
until N>=strtoint(edit28.text);
//end дополн. M {-sin M}
end; {end начальное заполнение кристалла центрами}
begin
  bitbtn1.Enabled:=true;
  rasmY:=strtoint(edit17.text);
  OcistkaMasFa(); {очистка кристалла от центров}
  ZapolnenieMasFa(); {начальное заполнение кристалла центрами}
  cikl:=0;
  if checkbox13.checked then OchistDinam() else begin
    with paintbox3.canvas do begin
      {ustanovka kinetik v 0}
      pen.color:=clgreen;
      moveto(0,100);
    end;
  end;
  edit1.text:='0'; //счетчик времени
  RisKristFa(); {Рисунок кристалла}
  podchet(); {Подсчет всех центров и вывод простр. распред}
  grafShabl(); {вывод шаблона графиков распределения центров в кристалле}
end;
end.

```