

Усаров А.С., Эгембердиев Ж.

**ИОНДУК КРИСТАЛЛДАРДЫН АНИЗОТРОПТУК КОШУЛМА БОРБОРЛОРУН
ОПТИКАЛЫК ЭСТЕП КАЛУУЧУ ТҮЗҮЛҮШТӨРДӨ КОЛДОНУЛУШУ**

Усаров А.С., Эгембердиев Ж.

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С АНИЗОТРОПНЫМИ ПРИМЕСНЫМИ
ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ЗАПОМИНАЮЩИХ УСТРОЙСТВ**

A.S. Usarov, J. Egemberdiev

**APPLICATION OF IONIC CRYSTALS WITH ANISOTROPIC DOPED COLORING
CENTERS FOR OPTICAL STORAGE DEVICES**

УДК: 535.34:535.37.548.0

Иондук кристаллдар белгилүү материалдарга караганда анизотроптук кошулмалуу борборлору менен бир канча өзгөчөлүктөргө ээ, чындыгында эгер поляризациялык жарык менен белгилүү түрдө багытталган борборлорду бузсак анда кээ бир кристаллографиялык багыттарда боелуу борборлордун артыкчылыктануу ориентациясын пайда кылсак болот. Бул кубулуш оптикалык эстеп калуучу түзүлүштөрдө пайдаланылышы мүмкүн.

Негизги сөздөр: фотоактивдүү, анизотроптук, поляризация, оптикалык эстеп калуучу түзүлүштөр, кристаллографиялык, концентрация, активдүү, фотосезгичтүү, фототермикалык, өткөрүмдүүлүк, валенттүү.

Фотохимические активные анизотропные примесные центры в активированных ионных кристаллах имеют ряд преимуществ по сравнению с известными материалами, а именно разрушая поляризованным светом определенным образом ориентированные центры, можно создать преимущественную ориентацию центров окраски в некоторых кристаллографических направлениях. Это явление может быть использовано для создания оптических запоминающих устройств.

Ключевые слова: фотоактивные, анизотропные, поляризация, оптически запоминающие устройства, кристаллографические, концентрация, активный, фоточувствительный, фототермические, зона проводимости, валентная зона.

Photoactive anisotropic color centers of various types in ionic crystals may be oriented by the polarized light as well as transformed into other types of oriented anisotropic centers. This phenomenon is supposed to be used in designing an optical memory device. The possibility for the choice of different combinations of crystals and impurities, types of centers and conditions for their formation allows wide variation of the optical and thermal properties of these systems and makes it possible to devise a memory device with optimal characteristics. Different methods of recording and retrieval of information are considered, which are based on the anisotropy properties of photoactive centers in cubic ionic crystals.

Key words: photoactive, anisotropic, polarized, optical, remember, arrangement, crystals, concentration, active, photothermal, photo sensible, conductivity.

Введение

В активированных ионных кристаллах известно несколько основных типов анизотропных примесных центров: ассоциаты ионов активатора с собственными дефектами кристаллической решетки (например, $Sr^{2+}v_c^-, Pb^{2+}v_c^-, In^{2+}v_c^-, Ag^0v_a^+, Cu^0v_a^+$ -центры в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК), с примесными катионами или анионами (например, Tl^+I^- центры в KCl), ассоциаты двух ионов активатора (например, парные In^+In^+ центры в ЩГК) и т.д. (напр. см. [1 – 5])

Ионизирующим облучением, электролитическим или аддитивным окрашиванием в этих кристаллах создаются анизотропные или электронные и дырочные примесные центры окраски разной структуры в результате захвата носителей заряда ионами примеси или ассоциации примесных ионов с радиационными дефектами. Как правило такие центры окраски фото химически активны. Разрушая поляризованным светом определенным образом ориентированные центры, можно создать преимущественную ориентацию центров окраски в некоторых кристаллографических направлениях. Это явление может быть использовано для оптических запоминающих устройств (ОЗУ).

В известных запоминающих устройствах на основе ионных кристаллов используются реакции создания или разрушения центров окраски (см., например [6 – 10]), превращения собственных центров окраски одного типа в центры окраски другого типа (например, $F \rightarrow U$ [6,7], $F \rightarrow F'$ [8], $F \rightarrow M$, R [5,9 – 11], $F \rightarrow Z$ [12] и т.д.), фотопереноса носителя заряда между двумя разными примесными центрами (например, между ионами редкоземельных металлов в кристаллах типа

флюорита [13, 14]), ориентации собственных анизотропных центров окраски, (например, F_A, M, M_A – центров в ЦГК [15 – 19] в определенном направлении кристалла под действием поляризованного света. В первых трех случаях работа ОЗУ не основана на свойствах анизотропии центров окраски. В четвертом случае используются собственные центры окраски, что затрудняет, воспроизводимость свойств активной среды, ограничивает рабочую область спектра и требует охлаждения большинства кристаллов для длительного хранения информации.

Ионные кристаллы с примесными анизотропными центрами окраски имеют ряд преимуществ по сравнению с перечисленными выше материалами, а именно благодаря возможности создание большего числа различных комбинаций оснований и активаторов и существованию в одном фосфоре примесных центров нескольких типов можно получить огромное количество систем с широким спектром оптических и термических характеристик. Эти характеристики однозначно определяются концентрацией примеси и условиями создания центров окраски, что обеспечивает воспроизводимость свойств активной среды. Высокая термическая стабильность большинства сложных примесных центров окраски обеспечивает длительное сохранение информации при комнатной температуре. Фоточувствительность этих материалов определяется эффективностью фототермического освобождения электрона из возбужденного состояния центра окраски. Она зависит от расположения данного возбужденного уровня относительно зоны проводимости (или от валентной зоны) и от температуры и также может изменяться в широких пределах. Наличие у центров каждого типа нескольких полос поглощения, обладающих различной фотоактивностью, позволяет выбирать для записи и считывания информации разные, наиболее удобные спектральные области и использовать имеющиеся лазеры. Запись и считывание информации в этих системах могут осуществляться несколькими способами.

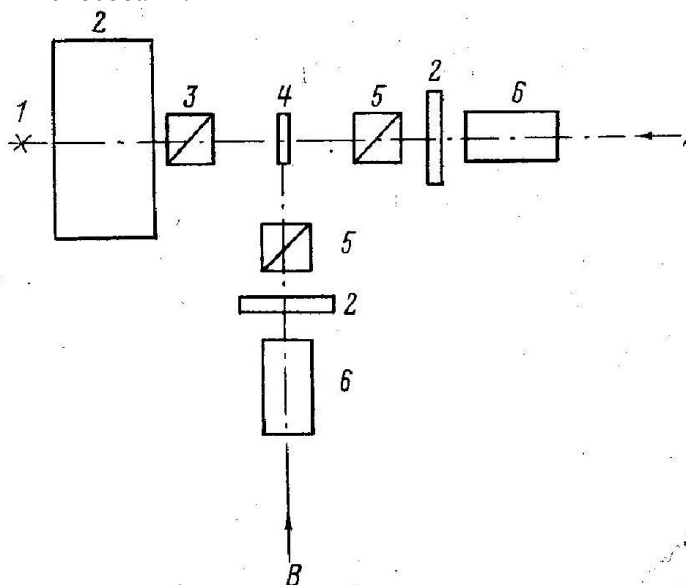


Рис.1 Схема оптического запоминающего устройства на основе ионных кристаллов с анизотропными примесными центрами окраски: 1-источник света (лазер), 2-монохроматор или светофильтры; 3-поляризатор; 4-монокристалл; 5-анализатор; 6-детектор фотонов; А и В- возможные направления наблюдения при считывание информации.

Очень существенно также то, что наличие люминесценции у кристаллов с примесными центрами окраски позволяет использовать высокочувствительную люминесценцию методику для считывания информации.

Эти системы обладают и многими положительными свойствами других известных фотохромных материалов. Так как примесные центры равномерно распределены по объему кристалла, в этих системах можно осуществлять объемную запись информации. Благодаря малым (молекулярными) размерам примесных центров эти материалы имеют высокую разрешающую способность (до 5000 штр /мм) и позволяют получать большие емкость информации (до 10^8 бит/см²).

На рис.1 приведена принципиальная схема запоминающего устройства, активным элементом в котором является ионный кристалл с анизотропными центрами окраски.

Запись информации. В запоминающем устройстве такого типа информация записывается путем разрушения поляризованным светом определенным образом ориентированных центров окраски, в

результате чего в кристалле создаются преимущественно ориентированные центры окраски одного или двух типов, различающиеся, как правило только зарядом примеси.

Проиллюстрируем принцип действия такого запоминающего устройства на примере исследованных нами ранее $In^0 In^0$ - и $In^0 In^+$ центров в кристалле CsBr-In. Дихроизм поглощения, спектральные и поляризационные характеристики люминесценции, термические стабильности и процессы оптического разрушения этих центров подробно описаны в работе [20]. Эти центры ориентированы в кристалле CsBr-In в направлении осей C_4 . На рис.2 схематически представлены оптические характеристики этих центров.

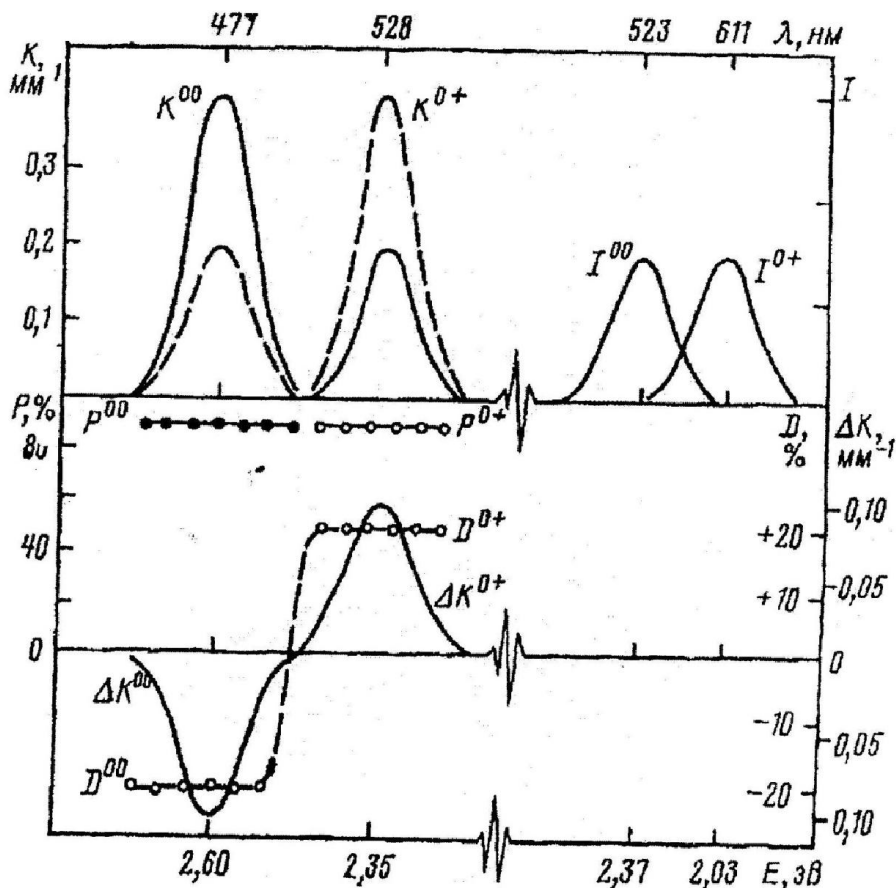


Рис. 2. Схематические спектры поглощения K^{00} и K^{0+} (анизотропного поглощения ΔK^{0+}), излучения (I^{00} и I^{0+}), дихроизма (D^{00} и D^{0+}), поляризации излучения (P^{00} и P^{0+}) $In^0 In^0$ (индекс⁰⁰) и $In^0 In^+$ (индекс⁰⁺) центров CsBr-In до (сплошные линии) и после (штрих) оптического разрушения $In^0 In^0$ -центров квантами с энергией 2,54 эВ

Линейно поляризованным излучением аргонового лазера с энергией квантов 2,54 эВ, и электрическим вектором E , параллельным одной из осей C_4 кристалла, освобождается электрон из возбужденного состояния $In^0 In^0$ -центра и парные электронные $In^0 In^0$ -центры, ориентированные вдоль этой оси $C_4 \parallel E_{зап}$, превращается $In^0 In^+$ -центры. В результате этого возникает преимущественная ориентация $In^0 In^+$ -центров в направлении оси $C_4 \parallel E_{зап}$, а $In^0 In^0$ -центров в направлениях двух других осей $C_4 \perp E_{зап}$, т.е. создается дихроизм поглощения $In^0 In^0$ - и $In^0 In^+$ -центров (рис.3). В двоичной системе О, соответствует записи неполяризованным или поляризованным в таком направлении светом, что дихроизм поглощения центров окраски не

создается (например, при угле α между направлениями $E_{\text{зап}}$ и оси C_4 кристалла, равном 45°), а 1-записи поляризованным светом приводящей к появлению дихроизма ($\alpha = 0^\circ$, рис.3).

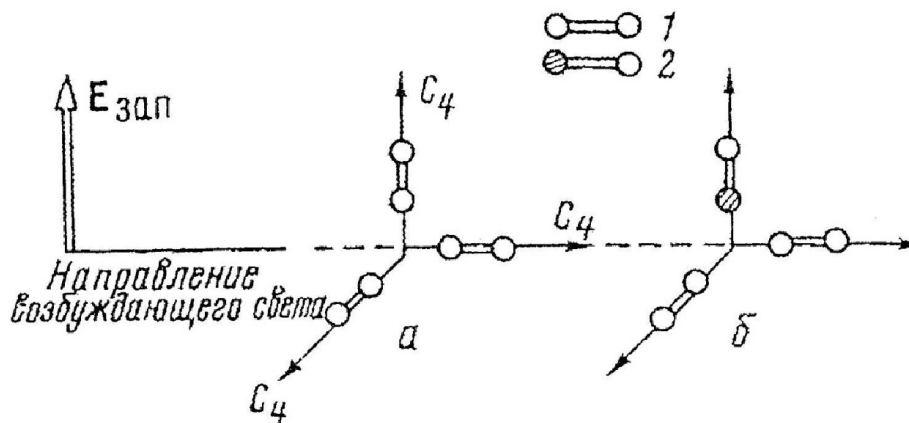


Рис.3. Распределение In^0In^0 - (1) и In^0In^+ (2) центров в кристалле CsBr-In до (а) и после (б) оптического разрушения

In^0In^0 -центров линейно поляризованным светом с электрическим вектором $E_{\text{зап}} \parallel C_4$.

Коэффициент поглощения CsBr-In при 2.54 эВ изменяется на $\sim 0,1\text{мм}^{-1}$ после 10 мин облучения аргоновым лазером мощностью 2 Вт при 300К. Необходимую мощность записи можно существенно уменьшить, высвечивая центры более мощным лазером при более высокой температуре и в спектральных областях, характеризующихся большими вероятностями поглощательных переходов и более высокой фоточувствительностью¹. Для считывания информации можно использовать на несколько порядков меньшие энергии. Записанная информация сохраняется в случае CsBr-In месяцами при комнатной температуре.

Считывание информации. Благодаря наличию нескольких полос поглощения у центров окраски каждого типа, часть из которых не фотоактивна (например, полоса 2,35эВ $In^0 In^0$ -центров при 300К), а также высокой термической стабильности сложных центров окраски и их ориентации, в кристалле не стирающее записи считывание информации может осуществляться в различных спектральных областях многократно, в широком интервале температур и различными способами в зависимости от условий и требований к запоминающему устройств. Рассмотрим некоторые из этих способов.

Считывание информации может производиться по анизотропному поглощению (или пропусканию) или дихроизму поглощению, возникающим в результате создания в кристалле при записи преимущественной ориентации центров окраски (например $In^0 In^0$ - и In^0In^+ - центров CsBr - In). Для этого измеряется поглощение K (или пропускание) кристаллом линейно поляризованного света с электрическим вектором $E_{\text{счит}} \parallel E_{\text{зап}}$ (K_{\parallel}) и с $E_{\text{счит}} \perp E_{\text{зап}}$ (K_{\perp}) (рис. 4, а). Анизотропное поглощения определяется как $\Delta K = K_{\parallel} - K_{\perp}$, а дихроизм – как $D = (K_{\parallel} - K_{\perp}) / (K_{\parallel} + K_{\perp})$.

Следует, однако, отметить, что абсорбционные методы регистрации сравнительно малочувствительны. Высокочувствительные люминесцентные методы обладают рядом преимуществ.

¹ Следует отметить что, CSBr-In вероятнее всего окажется не наилучшей активаторной средой для оптического запоминающего устройства. Этот фосфор лишь один из немногих, в которых анизотропные примесные центры окраски подробно изучены и только поэтому используется здесь для иллюстрации принципе действия запоминающих устройств такого типа.

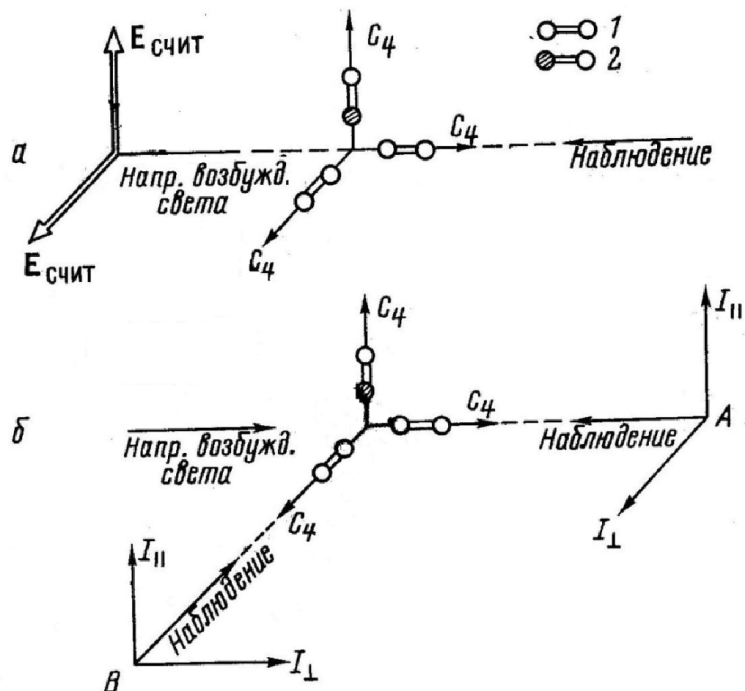


Рис.4. Схема процесса считывания информации по дихроизму поглощения или по анизотропному поглощению (а) и по спонтанной поляризации излучения (наблюдение в направлении А) или по поляризации рекомбинационной или захватной люминесценции (наблюдение в направлениях А или В) (б) (In^0In^0 -(1) и In^0In^+ -(2) центров в CSBr-In)

Время затухания люминесценции многих примесных центров составляет $10^{-8} - 10^{-6}$ с. Излучения анизотропных центров, как правило, обладает высокой степенью поляризации ($P \approx 90\%$ у In^0In^0 - и In^0In^+ - центров в CsBr - In). Это дает возможность регистрировать с большой скоростью весьма малые изменения в концентрациях центров окраски (особенно методом счета фотонов), что существенно сокращает время записи информации, а также применять для считывания информации методы поляризованной люминесценции. Высокочувствительными методами исследования поляризации света, например динамическим компенсационным методом, можно с большой точностью измерять значения степени поляризации до $10^{-3} \%$. Это позволяет регистрировать очень малые (до тысячных долей %) разницы в числе центров разной ориентации.

Ниже мы рассмотрим два поляризационных - метода считывание информации.

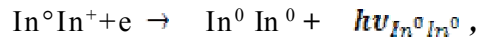
Считывание информации по спонтанной поляризации излучения преимущественно ориентированных центров окраски.

Если анизотропные центры изотропно распределены по разным направлениям осей данной симметрии кристалла (например поглощения In^0In^0 - и In^0In^+ - центры - вдоль трех осей C_4), то при возбуждении естественным светом и наблюдении в направлении распространения возбуждающего света излучение кристалла будет не поляризовано ($P_{\text{спонт.}} = 0$). Если при записи информации создана анизотропия в распределении центров окраски в кристалле, то появляется так называемая спонтанная поляризация люминесценции [21] преимущественно ориентированных центров ($P_{\text{спонт.}} \neq 0$). Это позволяет легко осуществить запись и считывание информации в двоичной системе. Считывание информации производится путем измерение степени поляризации $P_{\text{спонт.}} = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ или разности интенсивностей $\Delta I = I_{\parallel} - I_{\perp}$ излучения анизотропных примесных центров окраски при возбуждении кристалла естественным светом и наблюдении в направления распространения возбуждающего света

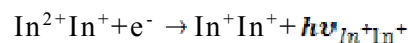
(В, рис.4б). Здесь I_{\parallel} - интенсивность излучения, поляризованного в направлении оси $C_4 \parallel E_{зап}$, а I_{\perp} - интенсивность излучения, поляризованного в направлении оси $C_4 \perp E_{зап}$.

Считывание информации по поляризации фотостимулированной рекомбинационной или захватной люминесценции.

Эта люминесценция возникает при рекомбинации (или захвате) носителей заряда с примесными центрами и совпадает по спектральному составу внутрицетровым излучением создающихся при этом центров. Например, в случае CsBr-In при захвате электронов $In^{\circ}In^{+}$ - центрами возникает электронная захватная люминесценция $In^{\circ}In^{\circ}$ - центров



а при рекомбинации электронов с $In^{2+}In^{+}$ - центрами электронная рекомбинационная люминесценция $In^{+}In^{+}$ -центров –



При изотропном распределении анизотропных центров вдоль различных направлений осей данной симметрии эта люминесценция не поляризована ($P=0$). Это состояние соответствует 0 в двоичной системе. Если анизотропные центры предварительно ориентированы в кристалле (записана информация), то рекомбинационная или захватная люминесценция будет поляризована ($P \neq 0$). (Это состояние соответствует 1 в двоичной системе.) Стимуляция излучения может осуществляться путем фототермической ионизации центров окраски (например, F или In° в CsBr-In). Считывание информации заключается в измерении степени поляризации P рекомбинационной или захватной люминесценции или разности интенсивностей I_{\parallel} и I_{\perp} при наблюдении в направлении возбуждающего света (А) или перпендикулярно к нему (В) (рис.4,б).

Кроме описанных методов использующих свойства анизотропии примесных центров окраски, считывание информации в этих системах может производиться еще несколькими способами, основанными на регистрации изменения (в результате записи информации) полного числа центров окраски того или иного типа по изменению их поглощению или пропускания или интенсивности внутрицентровой, рекомбинационной или захватной люминесценции. Некоторые из этих способов применяются в известных запоминающих устройствах.

Стирание информации и восстановление кристалла для повторной записи заключаются в создании первоначального числа и изотропного распределения центров окраски между их возможными ориентациями в кристалле и могут осуществляться путем повторного окрашивания, нагревания или освещения кристалла (например, в полосах поглощения In° - или F -центров в случае CsBr-In). Можно выбрать такие условия, когда цикл запись-считывание-стирание будет повторяться многократно без существенного изменения свойств активной среды.

Таким образом, благодаря отмеченным выше свойствам анизотропных примесных центров окраски в ионных кристаллах и возможности создание огромного числа такого типа систем с самыми разнообразными характеристиками существует принципиальная возможность использования этих материалов в качестве активных сред для запоминающих устройств. Необходимы дальнейшие целенаправленные поиски конкретных систем с оптимальными для практического применения свойствами.

Авторы глубоко благодарны Зазубович Е.Г. за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Литература:

1. Зазубович С.Г., Усаров А.С. // Поляризованная люминесценция ассоциатов ионов Sn^{+} с анионной вакансией в KCl-Sn. Опт.и спектр. 1989. Т.67. В 2, 461-463 с
2. Ашимова С., Усаров А.С. // Поляризованная люминесценция $Ид(In^{+})$ -центров в KCl-In и KBr-In. Опт. и спектр. 1987. Т.63. В.5. С.1054-1057.
3. R. Aceves (a), M.Barboza Flores, V.Nagirnyi, R.Perez Salas, A.Usarov and S.Zazubovich // Luminescent Associates of Indium Ions with Interstitials and Vacancies in an X-Irradiated KCl:In Crystal. Phys. stat. sol. B.195, 439 (196)

4. Zh.Egemberdiev., A.Usarov and S.Zazubovich // Luminescence of Lead Ions Associated with Interstitials and Vacancies in Alkali Halides. Phys. Stat.Sol. (b) 164, 195 (1991).
5. S.Zazubovich, A.Usarov and Zh.Egemberdiev // Photothermal Creation of $Cu^{0}v_{2}^{+}$ centers and Mobility of Anion Vacancies in X Irradiated KCl:Cu Crystals. Phys.Stat.Sol. (b) 118, 789 (1983)
6. Van Heerden P. J. Appl Opt, 2, 394, 1963; Pat. USA, No. 3296594.
7. Leith F., Upatnics I. JJDpt Soc. America, 52, 1132, 1962.
8. Гарибашвили К.А., Мумладзе В. В., Чихладзе О. А. ПТЭ, 5, 190, 1968.
9. Bessent R. G., Runciman W. A. Brit. J. Appl. Phys., 17, 991, 1966.
10. Machin A. S. Appl. Opt, 9, 1658, 1970.
11. Carson A.- N. Appl. Opt., 7, 95, 1968.
12. Huhn'A., Martienssen W. Optoelectronics, 2, 47, 1970.
13. Tubbs I.W. R., Wright D. K. Phys. st. sot, (a), 7, 155, 1.971.
14. Пичугин А. П. Автореф. канд. дис. М., 1970.
15. Шварц К. JK., Готлиб В. И., Кристапсон Я. Ж. Оптические, регистрирующие среды. Рига, «Зинатне», 1976.
16. Stadnik B., Fronner Z. Opt Commtm., 6, 199-, 1972.
17. Дьяченко Н. Г., Манде В. Е., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Опт. и спектр., 28, 1023, 1975. V-
18. Bron W. E., Heller .,W. K, Welber B. Pat. USA, No. 3452332.
19. Архангельская В. А. Автореф. канд. дис. Л., 1970;
20. Киселева М. П., Феофилов П. П. Автор, свид. СССР № 265317. "Бюл. изобр., № 33, 1971.
21. Schneider I. Appl. Opt, 6, 2197, 1967; 10, 980, 1971; 11, 1426, 1972.
22. Schneider I., Marrone M., Kabler M. N. Appl. Opt, 9, 1163, 1970.
23. Bron W. E., Dreyfus R. W., Heller W. R. Pat. USA, No. 3466616.
23. Lanzl F., Roder U., Waidelich W. Appl. Phys. Lett., 18, 56, 1971.
24. Blume H., Bader T., Liity F. In: «Color centres in Ionic Crystals», Reading, 1971, p. 136.
25. Зазубович. С. Г., Штанько В. И. Опт. и спектр., 29, 109, 1970.
26. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.– Л., ГИФМЛ, 1959.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Таиров М.М.