

ровании алюминием меняют класс симметрии и постоянную решетки, при этом сначала блоками, а затем полностью в кристалле образуется новая фаза, близкая по своей структуре к вьлитинам, что вполне вероятно, так как силлениты имеют узкую зону гомогенности и очень чувствительны к стехиометрии состава.

Как отмечалось выше, в силленитах при амплитудной записи оптической информации наблюдается выделение пленки металлического висмута на поверхности. Этот процесс не затрагивает объем кристалла, а происходит в приповерхностном слое, поэтому положение пиков поглощения в ИК-области спектра не меняется, а лишь увеличивается общее поглощение, обусловленное металлической пленкой (рис. 3). При удалении пленки механическим способом (полировкой поверхности) спектр пропускания кристалла восстанавливается.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. П. Котенко и В. К. Малиновскому за внимание к работе и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бережной А. А., Гуревич В. З., Попов Ю. В. Перспективы применения некоторых электрооптических кристаллов для пространственно-временной модуляции света.— *Опт. и спектр.*, 1977, т. 42, вып. 5, с. 981—987.
2. Петров М. П., Хоменко А. В., Марахонов В. И., Шлягин М. Г. Исследование физических процессов записи и дифракции света в слоистых структурах на основе электрооптических кристаллов.— В кн.: *Оптическая обработка информации*. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1979, с. 143—154.
3. Гудаев О. А., Гусев В. А., Деменко С. И., Малиновский В. К. Стимулированное полем восстановление висмута в силленитах ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$).— *ФТТ*, 1985, т. 27, вып. 9, с. 2786—2789.
4. Бабонас Г., Зарецкий Ю. Г., Леонов Е. И. и др. Инфракрасные спектры поглощения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— *Лит. физ. сб.*, 1981, т. XXI, № 3, с. 59—63.
5. Abrahams S. C., Jamiecon P. B., Bernstein I. E. Crystal structure of piezoelectrical bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, N 10, p. 4034—4041.
6. Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. Transport processes of photoinduced carriers in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— *J. Appl. Phys.*, 1973, v. 44, N 6, p. 2652—2658.

Поступило в редакцию 17 сентября 1985 г.

УДК 666.117.9

А. А. АНИКИН, А. А. СОКОЛОВ
(Новосибирск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СТЕКЛА ФХС-4 В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОСВЕЩЕНИЯ

Введение. При рассмотрении возможности применения фотохромных стекол для решения тех или иных задач всегда приходится задаваться вопросом: как меняется окраска стекла в конкретных условиях? В наиболее простом и общем виде задача формулируется следующим образом: с какой скоростью и до какого уровня потемнеет стекло при освещении его светом определенного спектрального состава и интенсивности, как будет меняться во времени его прозрачность после прекращения облучения? В настоящее время в каждом конкретном случае возникает необходимость проведения ряда соответствующих экспериментов. В этой связи очевидна актуальность разработки методов описания свойств фотохромных стекол, позволяющих на основе небольшого числа измерений прогнозировать их поведение в самых разнообразных ситуациях. Задача эта непростая. При облучении фотохромного стекла происходят одновременно три процесса: образование фотолитического серебра, его термический распад и световое разрушение. Кроме того, во время экспонирования в глубине стекла уменьшается интенсивность света и меняется его спектральный состав: предыдущие слои работают как фильтр с переменным светопропусканием.

Известные к настоящему времени физические модели фотохромных процессов недостаточно развиты для более или менее достоверного описания с их помощью процессов окрашивания и обесцвечивания. Определенные попытки в этом направлении предпринимались в [1—3] в рамках оболочечной модели центров окраски. Однако как сама оболочечная модель, так и предположения, положенные в основу построения кинетических уравнений, весьма спорны.

В настоящей работе используется другой подход: экспериментально выявляются основные закономерности фотохромных процессов и на этой основе разрабатывается способ описания свойств фотохромных стекол.

Методика. Все измерения и расчеты проводились для фотохромного стекла

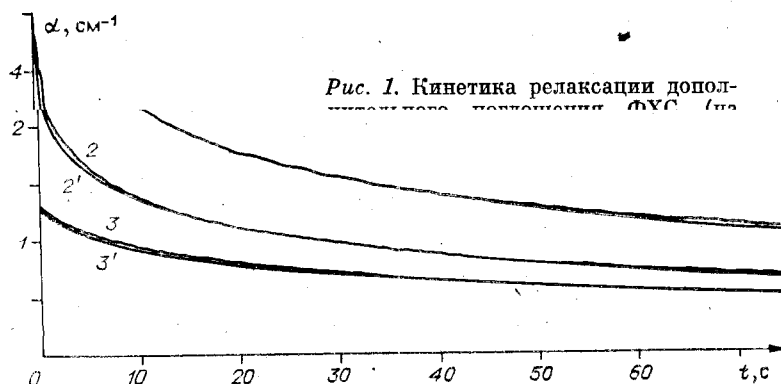


Рис. 1. Кинетика релаксации дополнительного поглощения ФХС-4

типа ФХС-4, являющегося удобным модельным материалом для наблюдения взаимосвязи процессов окрашивания и релаксации. При комнатной температуре после прекращения экспозиции фотонаведенная оптическая плотность ФХС-4 уменьшается наполовину за время 5—20 с. Окрашивание ФХС-4 солнечным светом либо излучением ртутных и ксеноновых ламп происходит за такие же времена.

Экспериментальные исследования и численные расчеты проводились с использованием лабораторной системы автоматизации, базирующейся на комплексе «МикроКАМАКлаб». Пропускание фотохромного стекла регистрировалось на спектрофотометре «Specord UV—VIS», подключенном к системе автоматизации. Использовался специальный держатель образца, позволяющий экспонировать последний непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра. Чтобы избежать трудностей, связанных с неоднородным распределением света по глубине образца, его освещение осуществлялось с торца, а зондирующий луч проходил через щелевую диафрагму шириной 0,4 мм, расположенную вплотную к кромке образца. Перемещая образец относительно диафрагмы, можно получать кинетические кривые окрашивания тонкого слоя стекла на разной глубине проникновения света. Изменения пропускания или оптической плотности регистрировались одновременно с экспонированием. Это стало возможным благодаря тому, что направления экспонирующего и зондирующего потоков света ортогональны, а длины волн различны. Небольшое количество экспонирующего света, рассеянного в сторону фотоприемника, поглощалось светофильтром. Для уравнивания опорного и объектного световых потоков спектрофотометра в опорный луч также устанавливались щелевая диафрагма и светофильтр.

Исследование закономерностей релаксационных процессов. Как это ни покажется странным, но характер распада фотолитического серебра до сих пор не установлен. Предпринимались попытки описать кинетику релаксации степенной зависимостью [4], двумя экспонентами [5] или более сложным выражением, однако при больших временах наблюдалось явное несоответствие расчета и эксперимента.

Нами было установлено, что релаксацию дополнительного поглощения α удастся хорошо описать на всем ее протяжении выражением

$$\dot{\alpha} = -b(e^{a\alpha} - 1) \quad (1)$$

(рис. 1). Решением (1) является

$$\alpha = -\frac{1}{a} \ln \left(1 - (1 - e^{-\alpha_0 a}) e^{-abt} \right),$$

где α_0 — дополнительное поглощение для $t = 0$.

Значения параметров a и b для каждой кривой различны. Вполне приемлемым для целей моделирования является подход, когда параметры a и b определяются для трех кривых, а все промежуточные значения задаются их квадратичной интерполяцией.

Исследование процессов окрашивания. Ограничимся пока рассмотрением случая окрашивания стекла монохроматическим коротковолновым светом. Отсутствие в «окрашивающем» потоке длинноволнового излучения позволяет исключить из анализа процессы фоторазрушения окраски, что упрощает задачу.

Степень окраски релаксирующего фотохромного стекла зависит от интенсивности окрашивающего излучения: с увеличением интенсивности стекло темнеет силь-

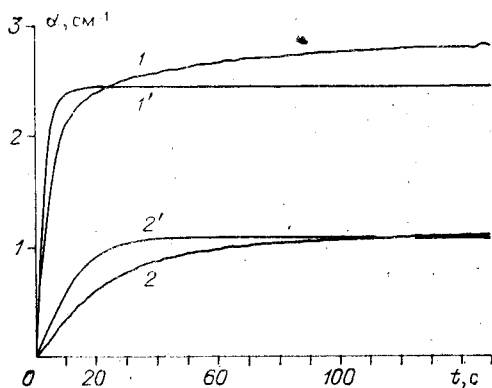


Рис. 2. Кинетика роста дополнительного поглощения тонкого слоя ФХС при экспозиции $\lambda = 436$ нм для разных интенсивностей J :

1, 1' — эксперимент и расчет для $J = 1,8 \text{ мВт} \times \text{см}^2$; 2, 2' — эксперимент и расчет для $J = 0,24 \text{ мВт} \cdot \text{см}^2$.

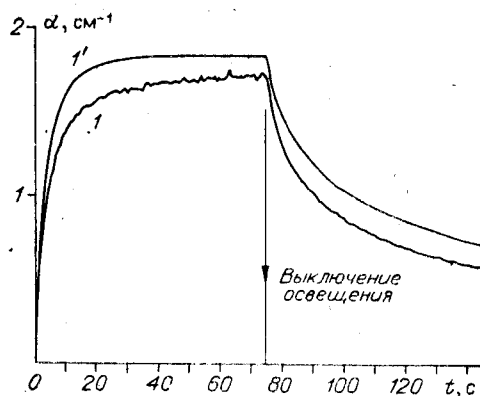


Рис. 4. Среднее по глубине образца дополнительное поглощение. Экспонирующий свет распространялся параллельно тестирующему лучу; $J = 1,3 \text{ мВт} \cdot \text{см}^2$ ($\lambda = 436$ нм) + $1,7 \text{ мВт} \cdot \text{см}^2$ ($\lambda = 405$ нм), толщина образца $d = 4$ мм: 1 — эксперимент, 1' — расчет.

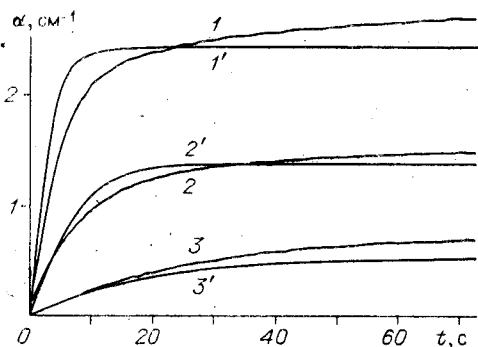


Рис. 3. Кинетика дополнительного поглощения ФХС на разных глубинах образца для экспозиции $\lambda = 436$ нм, $J = 1,8 \text{ мВт} \cdot \text{см}^2$:

1, 1' — эксперимент и расчет для глубины $d = 0$ мм; 2, 2' — $d = 2,7$ мм, 3, 3' — $d = 5,2$ мм.

ХК находилась из зависимости максимального потемнения от интенсивности света. При этом предполагалось, что на участке насыщения скорость потемнения равна скорости релаксации:

$$g'(\alpha)J = R(\alpha).$$

Здесь $R(\alpha)$ — скорость релаксации, которая считалась известной; J — интенсивность, для которой в состоянии насыщения достигается уровень потемнения α ; $g'(\alpha)$ однозначно связана с характеристической кривой.

В приведенной цепи рассуждений есть одно важное звено: чтобы получить таким образом реальную характеристическую кривую, необходимо задать скорость релаксации при разных значениях коэффициента поглощения. Реальность или «нереальность» ХК определяется просто: если с помощью нее удастся предсказывать поведение кинетических кривых окрашивания при разных значениях интенсивности, то, значит, кривая реальная. Оказалось, что если задавать скорость релаксации из (1) с параметрами a и b , определенными, как рассмотрено выше, то восстановленная характеристическая кривая оказывается реальной. Кривые 1', 2' на рис. 2, полученные расчетным путем, исходя из характеристической кривой, удовлетворительно описывают эксперимент (см. кривые 1, 2 на рис. 2). Таким образом, знание закономерностей релаксационного процесса оказывается очень существенным для моделирования процессов окрашивания.

Теперь, когда найдена возможность более или менее правдоподобного описания поведения тонкого слоя фотохромного стекла под действием окрашивающего монохроматического излучения, можно задаться вопросом: как будет окрашиваться толстый образец, в котором распределение света по глубине меняется во времени?

Очевидно, что и в этом случае описание процесса с помощью характеристической кривой должно дать положительные результаты. Единственное отличие состоит в том, что для внутренних слоев образца величина ΔE будет переменной. На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные кривые окрашивания тонких слоев фотохромного стекла на различной глубине.

Таким образом, зная закономерности релаксации окраски и характеристическую кривую стекла, можно прогнозировать поведение образца под действием монохроматического окрашивающего излучения.

Случай немонахроматического облучения. Рассматривая действие на фотохромное стекло излучения сложного спектрального состава, следует учитывать два новых фактора: первый — это спектральная чувствительность окрашивания, второй — разрушающее воздействие длинноволнового излучения.

Известно, что спектральная чувствительность галодосеребряных кристаллов в отсутствие сенсibilизаторов пропорциональна спектру поглощения кристалла. Мы убедились, что это справедливо и для фотохромных стекол. Следовательно, достаточно знать спектр поглощения неокрашенного ФХС и значение чувствительности к какой-либо длине волны света, чтобы определить эффективность окрашивания стекла светом сложного спектрального состава.

Можно отметить, что компоненты экспонирующего излучения с длиной волны более 550 нм лежат за пределами спектральной чувствительности и должны препятствовать окрашиванию, разрушая частицы фотолитического серебра, однако квантовая эффективность этого процесса примерно на порядок ниже, чем прямого, поэтому во многих случаях им можно пренебречь. В настоящей работе не рассматривается влияние на образец длинноволнового излучения. Подобное упрощение правомерно в тех случаях, когда суммарная энергия экспонирующего излучения в диапазоне 500—750 нм не превышает значительно энергии в диапазоне 350—500 нм. Для солнечного света, например, эти величины близки.

Результаты моделирования поведения образца ФХС толщиной 4 мм при окрашивании светом ртутной лампы приведены на рис. 4. Образец условно разбивался на тонкие слои ($d = 0,2$ мм), поглощение в пределах которых считалось однородным. В каждом интервале времени Δt для каждого слоя вычислялась эффективная экспозиция ΔE с учетом спектра поглощения предыдущих слоев и спектра чувствительности ФХС, изменение коэффициента поглощения слоя находилось по характеристической кривой с учетом релаксации.

С момента прекращения экспозиции релаксации окраски каждого слоя описывалась в соответствии с уравнением (1).

Сопоставление расчетной и экспериментальной кривых на рис. 4 указывает на вполне приемлемую степень соответствия модели и эксперимента.

Заключение. Таким образом, для прогнозирования поведения фотохромного стекла типа ФХС-4 в различных условиях освещения необходимы следующие характеристики: 1) спектр поглощения в неокрашенном состоянии; 2) спектр дополнительного поглощения; 3) зависимость максимального потемнения от интенсивности; 4) кривые обесцвечивания для трех уровней окраски.

Знание этих характеристик позволяет предсказывать поведение образца ФХС произвольной геометрии при облучении светом сложного спектрального состава и различной интенсивности. До сих пор речь шла об экспериментах, проводимых при комнатной температуре. При других температурах некоторые характеристики фотохромного стекла могут измениться. В частности, должна меняться скорость релаксации окраски [6]: при низких температурах релаксация замедляется и стекло окрашивается до больших значений оптической плотности. По-видимому, будет как-то зависеть от температуры и характеристическая кривая. Для изучения влияния температуры на характеристики фотохромного стекла необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доценко А. В., Захаров В. К., Морозов Л. В. О кинетике фотохромных процессов в стеклах при условиях немонахроматической активации.— Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 4.
2. Добровольская Т. Л., Доценко А. В., Захаров В. К. Кинетика фотохромных процессов в стеклах при воздействии светового излучения переменной интенсивности.— Физика и химия стекла, 1982, т. 8, № 4.
3. Доценко А. В., Захаров В. К. Об основных факторах, ограничивающих рост фотоиндуцированного поглощения ФХС.— Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 2.
4. Ataño R. L. Kinetics of bleaching of photochromic glass.— Appl. Opt., 1968, v. 7, N 5, p. 781—786.
5. Грачева Л. В., Цехомский В. А. Кинетика изотермической релаксации галодосеребряных фотохромных центров в стеклах.— Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 192—196.
6. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Цехомский В. А. Спектральные исследования фотохромных стекол, сенсibilизированных галогенидами серебра.— ЖНПФФК, 1972, т. 17, № 1, с. 27—35.

Поступило в редакцию 24 сентября 1985 г.