

УДК 535.372

Евгений АЛЬШИЦ*, Николай УЛИЦКИЙ*, Борис ХАРЛАМОВ*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В ПРИМЕСНЫХ АМОРФНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ШТАРК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРОВАЛОВ

(Представил К. К. Ребане)

С использованием метода Штарк-спектроскопии исследовано уширение спектральных провалов как функция экспозиции и мощности выжигающего излучения на хлориде в поливинилбутирале в диапазоне экспозиций от 60 до $6 \cdot 10^4$ мк Дж/см². Установлено, что это уширение полностью описывается «классической» моделью, учитывающей только насыщение выжигания при достижении провала достаточной большой глубины. В экспериментах по циклическому отжигу в интервале температур от 5 до 30 К измерено необратимое уширение провалов как функция температуры отжига. Предложена модель термостимулированной спектральной диффузии, описывающая ее как результат термодинамически равновесной эволюции ансамбля двухуровневых систем.

Введение

Спектральная диффузия (СД) в органических стеклах при низких температурах является в последние годы предметом интенсивных исследований. С использованием метода выжигания провалов в спектрах поглощения примесных молекул [1, 2] обнаружен ряд проявлений этого эффекта. Например, обнаружено и детально исследовано диффузионное уширение стабильных провалов в шкале времен 1— 10^4 мин [3]. В экспериментах по термическому отжигу образцов обнаружено необратимое уширение провалов [4], которое можно определить как термостимулированную СД. Обнаружен также эффект стимулирования СД ИК-излучением [5]. Есть данные, указывающие на существенный вклад диффузионной составляющей в наблюдаемые в обычных условиях стационарные провалы (см. [6] и ссылки там). В этих работах установлено, что измерения ширин бесфононных линий (БФЛ) методом выжигания провалов дают значения, существенно превосходящие данные, полученные на тех же образцах методом фотонного эха, что свидетельствует о существенном диффузионном уширении провалов в процессе их выжигания и измерения. Эти данные оспариваются в [7], где показано, что значения ширин БФЛ, полученные рядом авторов с использованием метода выжигания провалов, завышены за счет «пережигания» провалов.

Эффект уширения провала с ростом экспозиции выжигания за счет насыщения провала в функции распределения примесных центров по частоте (т. н. функции неоднородного уширения — ФНР) хорошо известен (см., напр., [8]) и детально исследован в [9]. Вообще говоря, этот эффект проявляется на достаточно глубоких провалах, и привести к уширению провала в несколько раз может только приближение его глубины к насыщению. Возникает вопрос, не существуют ли дополнительные механизмы, приводящие к уширению провала на более ранних стадиях выжигания. Возможно, например, диффузионное уширение провала, индуцированное собственно выжигающим светом. Действительно, поскольку квантовая эффективность выжигания у известных объектов довольно низка (не превышает, как правило, 10^{-3}), каждый примесный

* Институт спектроскопии АН СССР. 142092 Троицк, Московская обл. РСФСР.

центр в процессе выжигания многократно испытывает акты возбуждения и дезактивации. Это может привести к эффекту, аналогичному ИК-стимулированной СД. Другими словами, светоиндуцированная СД может привести к уширению провала уже на самых ранних стадиях выжигания. Возможен также и косвенный эффект: переход долгоживущих двухуровневых систем (ДУС), взаимодействующих с примесным центром, в неравновесные возбужденные состояния в процессе выжигания провала. Релаксация этих ДУС в результате термического отжига образца может оказаться причиной термоиндуцированной СД.

В настоящей работе на образцах хлорина в поливинилбутирале (ПВБ) проведено детальное исследование уширения провалов в процессе выжигания, начиная с предельно малых экспозиций, с целью выявления «неклассических» механизмов уширения, в частности, светоиндуцированной СД. Подробно исследована также термостимулированная СД (ТСД). Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о ее механизме.

1. Методика эксперимента

1.1. Минимальная регистрируемая глубина провала

Для корректного решения поставленной задачи необходимо провести измерения зависимости ширины провала от экспозиции вплоть до предельно малых глубин. Качественно очевидно, что для систем с одноквантовым выжиганием, когда выжигание не носит порогового характера, существует предел минимально регистрируемой глубины провала. Действительно, чем меньше экспозиция при выжигании, тем мельче провал. При этом, чем большая экспозиция требуется для его регистрации, тем сильнее он будет «испорчен» в процессе регистрации. Предел обнаружения провала примерно соответствует ситуации, когда экспозиция при выжигании провала становится сравнимой с экспозицией при регистрации. Эти качественные соображения легко представить в аналитической форме, сделав некоторые достаточно общие предположения.

Относительная глубина мелкого провала может быть приближенно записана так:

$$\Delta D/D \simeq \varepsilon / (2\pi\Gamma) \cdot \Phi \alpha \cdot (Pt)_{\text{выж.}}, \quad (1)$$

где D и ΔD — оптическая плотность образца и ее изменение в максимуме провала соответственно, ε — интегральное сечение поглощения в БФЛ $0-0$, Γ — ширина БФЛ, Φ — квантовый выход выжигания, α — фактор Дебая—Валлера, $(Pt)_{\text{выж.}}$ — плотность потока энергии выжигающего излучения.

При использовании в качестве приемника ФЭУ максимально достижимое отношение сигнал/шум (S/N) лимитируется дробовым шумом фотоэлектронов и может быть записано (с нормировкой на глубину измеряемого провала):

$$(S/N) = c\Delta D \sqrt{(Pt)_{\text{рег.}} \cdot 10^{-D} \cdot A \cdot \eta}, \quad (2)$$

где $(Pt)_{\text{рег.}}$ — плотность потока энергии пробного луча, A — площадь образца, η — квантовая эффективность ФЭУ, c — «коэффициент неидеальности» системы регистрации ($c \leq 1$). Выражение под корнем в (2) — число фотоэлектронов, «рожденных» в ФЭУ под действием пробного излучения за время регистрации.

При регистрации n точек на контуре провала доза облучения образца за время регистрации составит $n \cdot (Pt)_{\text{рег.}}$. Положим, что эта величина должна быть $\leq 0,1 (Pt)_{\text{выж.}}$. Комбинируя (1) и (2) с учетом

этого условия, получим предел для минимально регистрируемой глубины провала:

$$\Delta D_{\min} \geq \sqrt[3]{\frac{\varepsilon \Phi \alpha}{2\pi\Gamma} \cdot \frac{10n}{cA\eta} \cdot D \cdot 10^D \cdot (S/N)} \quad (3)$$

и для минимальной экспозиции, необходимой для выжигания этого провала:

$$(Pt)_{\min} \simeq \frac{\Delta D_{\min}}{D} \cdot \frac{2\pi\Gamma}{\varepsilon\Phi\alpha} \quad (4)$$

Используем полученные выражения для численной оценки минимальной глубины провала и минимальной экспозиции при выжигании. Положим: $D=1$, $\alpha=1$, $c=1$, $A=1 \text{ см}^2$, $n=100$, $S/N=10$, $\eta=0,1$, $\Gamma=10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Взяв достаточно типичные для органических молекул «верхние» и «нижние» значения $\varepsilon=10^{-14} \text{ см}$, $\Phi=10^{-3}$ и $\varepsilon=10^{-16}$, $\Phi=10^{-5}$, получим оценки: $D_{\min} \simeq 10^{-3}$, $(Pt)_{\min} \simeq 2 \text{ мДж/см}^2$ и $D_{\min} \simeq 5 \cdot 10^{-5}$, $(Pt)_{\min} \simeq 1 \text{ мДж/см}^2$ соответственно.

При всей относительности сделанных оценок они дают представление о пределе для глубины регистрируемых провалов и связи этой величины с параметрами исследуемого объекта. Отметим, что в соответствии с формулой (3) величина ΔD_{\min} мало чувствительна к изменению этих параметров и для исследуемых обычно молекулярных систем с одноквантовым механизмом выжигания должна быть грубо $\simeq 10^{-4}$. Минимальная доза облучения гораздо сильнее зависит от ε , Φ и Γ и, как видно уже из приведенного примера, может варьировать в широких пределах.

1.2. Техника эксперимента

Для измерения ширины провалов как функции экспозиции вплоть до минимально возможных доз выжигания была выбрана методика эксперимента, обеспечивающая эффективное и относительно простое подавление шумов и высокую скорость измерений: метод модуляционной Штарк-спектроскопии провалов.

Как известно, ширина провала в спектре поглощения Γ и ширина т. н. полевой кривой Γ_E [10] однозначно связаны линейным соотношением

$$\Gamma = \frac{f_e \cdot \Delta\mu}{hc \cdot B(\gamma)} \Gamma_E, \quad (5)$$

где $f_e = (\varepsilon + 2)/3$ — фактор локального поля, $B(\gamma)$ — геометрический фактор (см. подробнее [10, 11]), $\Delta\mu$ — изменение статического дипольного момента при фотопереходе.

Поэтому по изменению Γ_E можно надежно определить относительное изменение Γ . При известных значениях $\Delta\mu$ и γ (γ — угол между направлениями $\Delta\mu$ и дипольным моментом перехода молекулы) по измеренному Γ_E можно вычислить и абсолютное значение Γ . В наших экспериментах именно этот способ определения ширины провалов и был использован. Исследования проводились на ранее изученном соединении — хлорине в пленке ПВБ. Изменение статического дипольного момента при фотопереходе для хлорина измерялось неоднократно в условиях, близких к условиям наших экспериментов и определено с достаточной точностью (см., напр., [12]). Это обеспечивало надежное измерение абсолютных значений ширины провалов, не говоря уже об относительных ее изменениях.

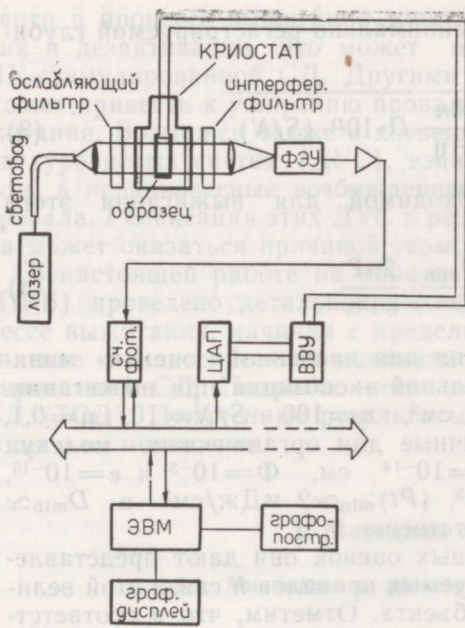


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной установки для исследования эффекта Штарка на провалах.

Образец — полимерная пленка ПВБ с примесью хлорина и приклеенными к ней полупрозрачными электродами (стеклянные пластинки с нанесенным на них SnO_2) — помещался в гелиевый криостат с регулируемой температурой. Прошедшее через образец лазерное излучение через интерференционный светофильтр попадало на ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Сигнал с ФЭУ поступал на высокоскоростной счетчик фотонов, входящий в состав автоматизированного комплекса, связанного с ЭВМ. Использование скоростного счетчика фотонов обеспечило высокую чувствительность системы регистрации при минимальном уровне собственных шумов. При этом уровень шумов определялся статистическим шумом сигнала. Высокая предельная скорость счета импульсов (до 10^7 имп/с) позволила работать при максимально допустимых интенсивностях зондирующего излучения, минимизируя уровень шума. В таком режиме требуемое отношение сигнал/шум достигалось при минимально возможной засветке образца лазерным излучением. Напряжение на образце задавалось программно от ЭВМ с помощью ЦАП и прецизионного высоковольтного усилителя. Диапазон изменения напряжения на образце составлял 0—1 кВ. Шаг сканирования по напряжению составлял 0,3 или 1,2 В.

Для эффективного подавления дрейфовых шумов использовался специальный алгоритм регистрации полевых кривых. При измерении в каждой точке полевой кривой пропускание нормировалось на пропускание при напряжении выжигания ($U_{\text{выж.}}$). Для этого в очередной точке полевой кривой после накопления сигнала в течении заданного времени τ_n напряжение возвращалось к $U_{\text{выж.}}$ и в течении такого же интервала τ_n копился сигнал при $U_{\text{выж.}}$. Временная диаграмма изменения напряжения на образце в процессе регистрации полевой кривой приведена на рис. 2. Экспериментально было установлено, что дрейфовые шумы

Для экспериментов использовалась описанная ранее автоматизированная установка [13], которая была модифицирована для проведения штарковских измерений (рис. 1). Для выжигания и зондирования провалов использовался одночастотный He—Ne-лазер ЛГН-209. Параметры лазера: $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, мощность $P \approx 0,5 \text{ мВт}$, ширина линии генерации $\Delta\lambda \leq \leq 10^{-5} \text{ \AA}$. Лазерный луч расширялся с помощью системы световод—линза, при этом выравнивалась интенсивность излучения по профилю луча. При выжигании лазерное излучение ослаблялось нейтральными светофильтрами до заданного уровня. Плотность мощности лазерного излучения на образце при выжигании варьировала от 1 до 70 мкВт/см^2 . При регистрации плотность мощности лазерного излучения на образце уменьшилась до $\approx 10^{-9} \text{ Вт/см}^2$, при этом не наблюдалось заметных изменений амплитуды и формы сигнала, связанных с паразитным выжиганием в течение нескольких повторных циклов измерений.

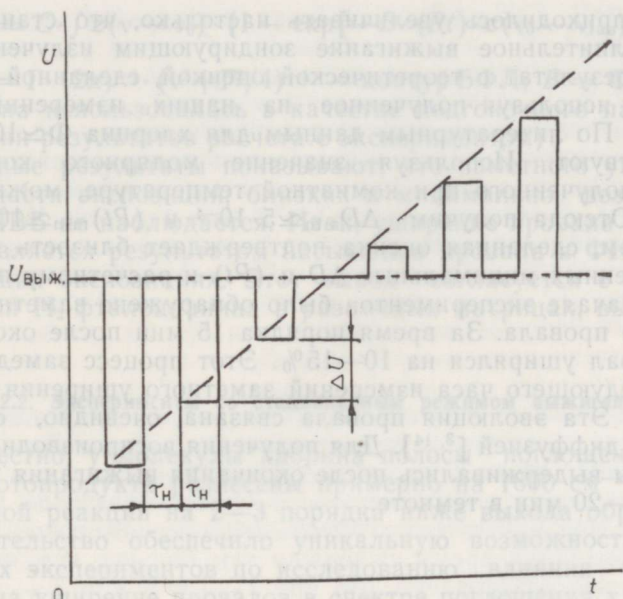


Рис. 2. Временная диаграмма изменения напряжения на образце при регистрации полевых кривых. ΔU — шаг сканирования, τ_n — время накопления в каждой точке.

(связанные в основном с «плаванием» мощности лазера) начинали заметно сказываться при временах накопления $\tau_n > 0,5$ с. Поэтому обычно использовалось $\tau_n = 0,05 - 0,1$ с при частоте переключения напряжения 5—10 Гц. Такие времена накопления не обеспечивали, как правило, достаточного отношения сигнал/шум, поэтому необходимое качество регистрируемых кривых достигалось с помощью режима многократного сканирования (при регистрации мелких провалов с $\Delta D \leq 0,01$ ед. оптической плотности число сканов достигало 20 и более). Описанный режим регистрации обеспечил уровень шума, близкий к минимально возможному. Фактически, основным источником шума в этих условиях был дробовой шум фотоэлектронов ФЭУ. Обработанный на ЭВМ сигнал приводился к изменению оптической плотности образца в максимуме провала как функции приложенного напряжения: $\Delta D = f(U - U_{\text{выж}})$.

Пленки хлорина в ПВБ с электродами для штарковских измерений готовились по обычной технологии путем испарения из раствора хлороформа. Были исследованы два образца толщиной 20 и 40 мкм с концентрацией хлорина — 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-3}$ М соответственно. Оптическая плотность на частоте лазера для обоих образцов составляла примерно 0,4. На обоих образцах были получены сходные результаты. Детальные измерения проводились в основном на первом образце.

2. Влияние экспозиции и мощности выжигającego излучения на спектральную ширину провалов

2.1. Эксперименты с последовательным выжиганием и зондированием

Используя высокую чувствительность описанной методики, мы исследовали зависимость уширения провала от экспозиции и мощности выжигającego лазера, начиная с минимально возможных экспозиций. При этом минимальная глубина регистрируемых провалов при $T = 5$ К составляла $\Delta D \leq 0,002$ ед., а доза выжигającego излучения (Pt) ≈ 60 мкДж/см². При регистрации провалов меньшей глубины время

регистрации приходилось увеличивать настолько, что становилось заметным дополнительное выжигание зондирующим излучением. Сопоставим этот результат с теоретической оценкой, сделанной в предыдущем разделе, используя полученное из наших измерений значение $\Gamma = 0,01 \text{ см}^{-1}$. По литературным данным для хлорина $\Phi \approx 10^{-3}$. Данные для ϵ отсутствуют. Используя значение молярного коэффициента экстинкции, полученного при комнатной температуре, можно оценить $\epsilon \approx 10^{-15} \text{ см}$. Отсюда получим $\Delta D_{\min} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ и $(Pt)_{\min} \approx 10 \text{ мкДж/см}^2$. Таким образом, сделанная оценка подтверждает близость экспериментально измеренных минимальных ΔD и (Pt) к расчетному пределу.

В самом начале экспериментов было обнаружено заметное спонтанное уширение провала. За время порядка 15 мин после окончания выжигания провал уширялся на 10—15%. Этот процесс замедлялся, и в течение последующего часа измерений заметного уширения провала не наблюдалось. Эта эволюция провала связана, очевидно, с темновой спектральной диффузией [3, 14]. Для получения воспроизводимых результатов образцы выдерживались после окончания выжигания и до начала измерений 15—20 мин в темноте.

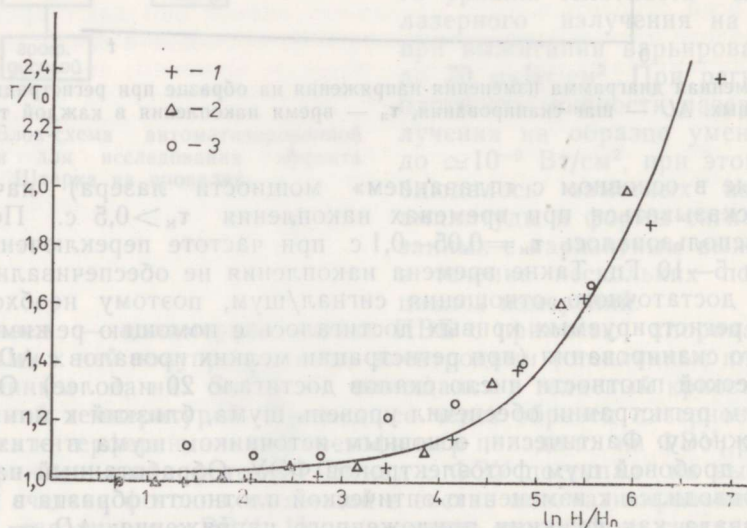


Рис. 3. Изменение относительной ширины провала с ростом эволюции при выжигании. Минимальная экспозиция $(Pt)_{\min} = H_0 = 60 \text{ мкДж/см}^2$, максимальная плотность мощности при выжигании $P_0 = 60 \text{ мкВт/см}^2$. Разным мощностям выжигающего излучения соответствуют обозначения: 1 — $P = P_0$, 2 — $P = P_0/6$, 3 — $P = P_0/15$.

Результаты экспериментов суммированы на рис. 3. Здесь в полулогарифмическом масштабе представлено изменение относительной ширины провала как функция экспозиции выжигающего излучения при разных мощностях лазера. Из рис. 3 видно, что при увеличении экспозиции на три порядка ширина провала возрастала лишь в 2,5 раза. При этом максимальная глубина провала достигала $\approx 30\%$ от полной оптической плотности образца. Заметной зависимости ширины провала от мощности выжигающего излучения при изменении последней на 2 порядка не наблюдалось. В целом, полученные результаты хорошо описываются «классической» моделью выжигания [9]. Результаты численного расчета ширины провала как функции экспозиции, выполненные в предположении, что контур провала описывается «классической» формулой (6) (см. подробно [9], представлены на рис. 3 сплошной линией:

$$Z(v - v_{ias}) = C \cdot \int z(v - v_0) \cdot \{1 - \exp[-B \cdot (Pt) \cdot z(v_0 - v_{ias})]\} dv_0, \quad (6)$$

где $z(v) = \Gamma \cdot (2\pi)^{-1} \cdot (v^2 + \Gamma^2/4)^{-1}$ — контур БФЛ, $B = \Phi \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot (2\pi\Gamma)^{-1}$ (эта величина использовалась в качестве подгоночного параметра при сопоставлении результатов расчета с экспериментом).

Полученные результаты показывают, что заметного уширения провалов в области экспозиций, близких к минимально возможным, на хлорине в ПВБ не наблюдается. Итак, уширение провала в спектре поглощения является результатом насыщения провала в ФНР при достаточно больших экспозициях. Этот вывод согласуется с результатами исследования H_2 -фталоцианина в различных матрицах, выполненного в [9].

2.2. Эксперименты со стационарным режимом выжигания

Как известно, у молекулы хлорина полосы поглощения основной формы и фотопродукта разнесены примерно на 1600 см^{-1} и квантовый выход прямой реакции на 2—3 порядка ниже выхода обратной [13, 15]. Это обстоятельство обеспечило уникальную возможность проведения специальных экспериментов по исследованию влияния больших доз облучения на уширение провалов в спектре поглощения хлорина.

В этих экспериментах исследовались провалы, существующие в стационарных условиях: при одновременном воздействии на образец выжигающего (в полосе основной формы) и восстанавливающего (в полосе фотопродукта) излучения. В описанную выше схему эксперимента были внесены небольшие изменения. Образец дополнительно облучался светом лампы накаливания КГМ-10-100, из спектра которой выделялась область 550—590 нм, соответствующая полосе поглощения фотопродукта [13]. Меняя интенсивность выжигающего и восстанавливающего излучения, можно было менять глубину стационарно существующего в этих условиях провала в широких пределах. Интенсивность выжигающего излучения варьировалась от 1 до 70 мВт/см^2 , восстанавливающего — от 0,1 до 1 мВт/см^2 . При этом глубина провала варьировалась от 2 до 20%. Время установления стационарного режима зависело от абсолютных интенсивностей выжигающего и восстанавливающего излучения и находилось в наших условиях в пределах 10—30 мин. Измерение полевых кривых проводилось в режиме, несколько отличном от изображенного на рис. 2. Собственно процессы измерения и выжигания не разделялись во времени. Для измерения каждой точки полевой кривой на $\tau_n \approx 50 \text{ мс}$ устанавливалось соответствующее напряжение, затем оно возвращалось к $U_{\text{выж}}$, примерно на 1 с. В следующем цикле измерялась новая точка. При таком режиме контур полевой кривой не искажался собственно процессом измерения.

В рассматриваемых стационарных экспериментах эффективные экспозиции выжигания превышали самые высокие экспозиции в предыдущей серии экспериментов более чем на порядок. Кроме того, образец облучался в это же время восстанавливающим светом, интенсивность которого составляла $\approx 1 \text{ мВт/см}^2$. Если бы светоиндуцированная СД играла какую-то роль в формировании провала, в этих условиях провалы были бы заметно уширены. Однако измерения дали результаты, совпадающие с данными предыдущих экспериментов с обычным режимом выжигания. Ширина провалов оказалась связанной только с их глубиной зависимостью, представленной на рис. 3.

Таким образом, результаты этой серии экспериментов показывают, что светоиндуцированная СД не оказывает заметного влияния на уширение провалов в спектре исследованного объекта.

3. Влияние термического отжига на уширение провалов

3.1. Экспериментальные результаты

В экспериментах по термическому отжигу использовался следующий алгоритм измерений. Провал выжигался при температуре $T_{\text{выж.}}$. Затем образец нагревался до $T_{\text{отж.}}$ и снова охлаждался до $T_{\text{выж.}}$. Измерение ширины провала проводилось до и после отжига. Как уже отмечалось, сразу после выжигания наблюдалось начальное сравнительно быстрое уширение провала, поэтому для получения воспроизводимых результатов так же, как и в предыдущей серии экспериментов, образец выдерживался после окончания выжигания 15–20 мин в темноте. Полученные результаты можно кратко обобщить так.

1. При проведении циклического отжига наблюдается необратимое уширение провала и уменьшение его интегральной интенсивности.

2. При проведении повторного отжига (до той же $T_{\text{отж.}}$) дополнительного уширения провала не наблюдается.

3. Отжиг происходит не «мгновенно» — для получения воспроизводимых результатов нужно выдерживать образец некоторое время при $T_{\text{отж.}}$. Это необходимое время выдержки тем больше, чем ниже $T_{\text{отж.}}$. Экспериментально установлено, что при $T_{\text{выж.}} = 5 \text{ К}$ и $T_{\text{отж.}} = 10 \text{ К}$ достаточной была выдержка образца при $T_{\text{отж.}}$, $t \geq 15 \text{ мин}$.

4. После возвращения к $T_{\text{выж.}}$ также наблюдалась в течение 10–15 мин релаксация провала — провал продолжал сужаться и, самое интересное, несколько возрастала его интегральная интенсивность (конечно, по отношению к резко упавшей во время отжига, а не исходной). Поэтому регистрация результатов отжига также проводилась с задержкой на 15–20 мин.

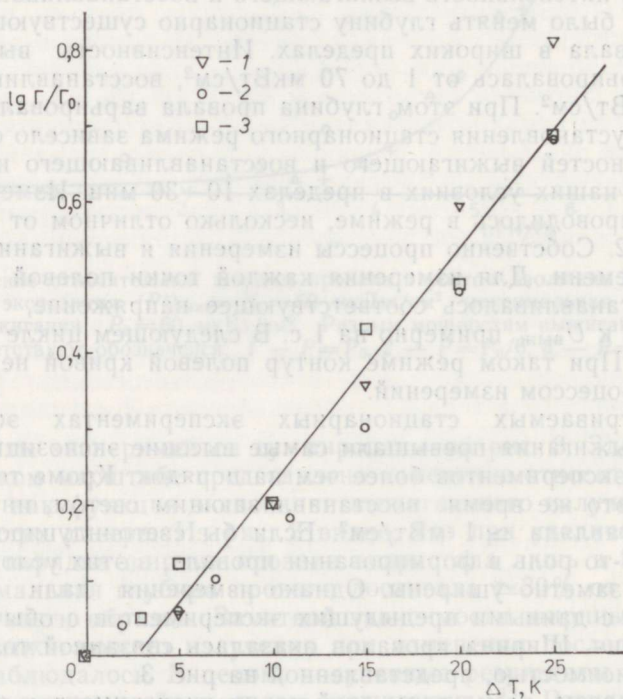


Рис. 4. Зависимость необратимого уширения провала, наблюдаемого при отжиге образца, от $\Delta T = (T_{\text{отж.}} - T_{\text{выж.}})$. Экспериментальным данным, полученным при разных $T_{\text{выж.}}$, соответствуют обозначения:

1 — $T_{\text{выж.}} = 5 \text{ К}$, 2 — $T_{\text{выж.}} = 15 \text{ К}$, 3 — $T_{\text{выж.}} = 20 \text{ К}$.

Эксперименты проводились при $T_{\text{выж.}}$ от 5 до 25 К. Результаты измерений зависимости уширения провала от $T_{\text{выж.}}$ и $\Delta T = T_{\text{отж.}} - T_{\text{выж.}}$ представлены на рис. 4. Хорошо видно, что зависимость $\Delta\Gamma(\Delta T)$ носит нелинейный характер. Это находится в противоречии с данными [4], где получено $\Delta\Gamma = \text{const} \cdot \Delta T$. Причины этих расхождений пока неясны. При аппроксимации экспериментальных данных степенной и экспоненциальной функциями наилучшую сходимость обеспечила аналитическая зависимость вида $\Delta\Gamma = A \cdot \exp(\Delta T / \Delta T_e)$, где $A = \text{const}$, $\Delta T = T_{\text{отж.}} - T_{\text{выж.}}$, а ΔT_e имеет смысл эффективной температуры активации (сплошная линия при $\Delta T_e = 14,2$ К и $A = 0,82$ на рис. 4). Наиболее удивительным является то, что в пределах ошибки эксперимента ΔT_e одинаково для всех $T_{\text{выж.}}$. Обнаруженную экспоненциальную зависимость трудно интерпретировать в рамках существующей модели спектральной диффузии. Для последней характерна степенная (в простейшем случае — линейная) зависимость. Скорее всего, истинная зависимость носит не моноэкспоненциальный, а более сложный характер, и такая аппроксимация дает лишь численное приближение. Для более глубокого анализа полученной зависимости необходимо построение микроскопических моделей ТСД и дальнейшее, более подробное экспериментальное исследование.

3.2. Обсуждение результатов

Сопоставим полученные результаты с возможными моделями ТСД. Ограничим наше рассмотрение рамками модели ДУС. В рамках этой модели СД есть результат измерения частот перехода примесных центров вследствие взаимодействия с ДУС, спонтанно переходящих из одного состояния в другое. При этом можно представить три возможных механизма возникновения ТСД.

1. При охлаждении образца в системе долгоживущих ДУС создается неравновесность. ТСД вызвана переходом системы ДУС из метастабильного неравновесного состояния в более равновесное в результате отжига образца. Такая «неравновесная» модель привлекается в [16] для объяснения влияния возраста образца на темновую СД. Эта модель позволяет объяснить, почему повторный отжиг не дает дополнительного уширения провала. Однако в рамках этой модели история образца должна сильно влиять на результат отжига. Например, отжиги, проведенные до выжигания провала и после него, должны дать существенно разные результаты. Если отжечь образец до выжигания провала, то повторный отжиг после выжигания уже не изменит его ширину. Однако экспериментально установлено, что даже многократный предварительный отжиг до выжигания провала никак не сказывается на результатах отжига, проведенного после выжигания, т. е. история образца никак не влияет на процесс ТСД.

2. Предположим, что неравновесность в системе ДУС создается собственно процессом выжигания (примесные молекулы, разменивая энергию возбуждения, переводят ДУС в возбужденное состояние), т. е. имеет место как бы «задержанная» светоиндуцированная СД. В этом случае предварительный отжиг не должен влиять на поведение провала. С учетом полученных в предыдущих разделах результатов этот механизм ТСД представляется маловероятным.

3. Предположим, ТСД связана с равновесной термодинамической эволюцией системы ДУС, приводящей к диффузионному «расплыванию» фиксированного в начальный момент набора значений параметров (в нашем случае — частот перехода примесных центров). Тогда отжиг лишь ускоряет этот процесс и делает доступной для системы большую область фазового пространства. При этом повторный отжиг может не

дать результата, если, условно говоря, расплывание ансамбля достигло максимальной для данной температуры величины. Точно так же ничего не даст предварительный отжиг, поскольку выделенный ансамбль в системе формируется процедурой выжигания, история образца для термодинамически равновесных систем не имеет значения. Эта модель наилучшим образом согласуется с результатами наших экспериментов.

Заключение

Полученные результаты можно кратко суммировать так.

1. Исследование уширения спектральных провалов как функции экспозиции и мощности выжигающего излучения на хлорине в ПВБ в широком диапазоне экспозиций, начиная с минимальных, показало, что это уширение полностью описывается «классической» моделью [9]. Дополнительного уширения, связанного с другими возможными механизмами, например светоиндуцированной спектральной диффузией, не обнаружено.

2. В экспериментах по циклическому отжигу измерено необратимое уширение провалов как функция температуры отжига. Установлен нелинейный характер этой зависимости.

3. На основании полученных экспериментальных данных предложена модель термостимулированной спектральной диффузии, описывающая ее как результат термодинамически равновесной эволюции ансамбля ДУС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Vykovskaya, L. A. Opt. Commun., 1974, 12, 191—193.
2. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Письма в ЖЭТФ, 1974, 20, 474—479.
3. Breinl, W., Friedrich, J., Haarer, D. Chem. Phys. Lett. 1984, 106, 487—490; J. Chem. Phys., 1984, 81, 3915—3921.
4. Schulte, G., Grond, W., Haarer, D., Silby, R. J. Chem. Phys., 1988, 88, 679—686.
5. Richter, W., Sesselmann, Th., Haarer, D. Chem. Phys. Lett., 1989, 159, 235—238.
6. Berg, M., Walsh, C. A., Narasimhan, L. R., Littay, K. A., Fayer, M. D. J. Chem. Phys., 1988, 88, 1564—1587 (и ссылки там).
7. van der Berg, R., Visser, A., Volker, S. Chem. Phys. Lett., 1988, 144, 105—113 (и ссылки там).
8. Гороховский А. А., Кикас Я. В. ЖПС, 1978, 28, 832—837.
9. Kador, L., Schulte, G., Haarer, D. J. Phys. Chem., 1986, 90, 1264—1270.
10. Иванов В. К., Персонов Р. И., Разумова Н. В. Опт. спектр. 1985, 58, 6—8.
11. Персонов Р. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 1988, 52, 628—635.
12. Meixner, A. J., Renn, A., Bucher, S. E., Wild, U. P. J. Phys. Chem, 1986, 90, 6777—6785.
13. Харламов Б. М., Альшиц Е. И., Персонов Р. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, 48, 1313—1321.
14. Friedrich, J., Haarer, D. In: Optical Spectroscopy of Glasses (ed. I. Zschokke-Granacher). Dordrecht, Reidel, 1986, 149—198.
15. Volker, S., Macfarlane, R. M. J. Chem. Phys., 1980, 73, 4476—4481.
16. Meiler, J., Friedrich, J. Chem. Phys. Lett., 1987, 134, 263—267.

Поступила в редакцию
7/II 1991

