

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

К. А. Верховская, А. С. Татиколов

В [1-4] была осуществлена спектральная сенсбилизация сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) различными красителями. Был обнаружен структурно-оптический эффект, заключающийся в том, что введенный в сегнетоэлектрический полимер краситель изменяет свой спектр поглощения при структурном фазовом переходе полимера, причем эффект является обратимым. Фазовый переход сопровождается как изменением интенсивности полос поглощения, так и их смещением по длинам волн. Существенное различие спектров поглощения красителя в полярной и неполярной фазах сополимера определяется коллективным влиянием молекул окружения на молекулы допанта. Представляло интерес исследовать структурно-оптический эффект на молекулах красителя с флуоресцентными свойствами и изучить влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на спектры флуоресценции. В качестве такого соединения был выбран краситель родамин 6Ж (Р6Ж), спектральные и флуоресцентные свойства которого хорошо изучены [5,6].

В настоящей работе исследовался сополимер ВДФ/ТрФЭ (70/30) фирмы «Atochem» (Франция), структура и сегнетоэлектрические свойства которого подробно изучены в [7]. Известно, что для 70/30 фазовый переход из сегнетоэлектрической области в параэлектрическую осуществляется при $T \approx 375$ К, и при фазовом переходе наблюдается значительный температурный гистерезис $\sim 25^\circ$.

Сенсибилизированные пленки сополимера толщиной 20 мкм изготавливались путем полива совместного раствора сополимера и Р6Ж в ацетоне на стеклянные подложки. Концентрация красителя в пленке сополимера составляла ~ 0.5 мас.%. Спектры флуоресценции и возбуждения пленок и их температурные зависимости были сняты на спектрофлуориметре «Aminco-Bowman» (США) с фотоумножителем R136; при этом спектры не исправлялись на спектральную характеристику прибора. Следует подчеркнуть, что в данной работе исследована одна матрица сополимера ВДФ/ТрФЭ, претерпевающая фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, и впервые изучено влияние структурного фазового перехода на спектры флуоресценции введенного в сополимер красителя.

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции и возбуждения для пленки сополимера 70/30, допированной Р6Ж в сегнетоэлектрической фазе при $T = 300$ К. При переходе в параэлектрическую фазу выше $T_c \approx 375$ К спектр флуоресценции меняется (кривая 3), при этом наблюдается смещение максимума полосы флуоресценции в сторону коротких длин волн.

На рис. 2 (кривая 1) представлена температурная зависимость энергии излучательного перехода, соответствующего максимуму полосы флуоресценции $S_1 - S_0$. Эта зависимость претерпевает аномалию в области

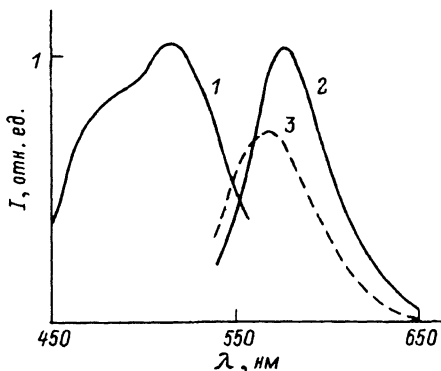


Рис. 1. Спектр возбуждения (1), ($\lambda_{\text{регистрации}} = 580 \text{ нм}$) и спектры флуоресценции (2, 3) ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$) для пленки ВДФ/ТрФЭ+Р6Ж. 1, 2 — 300; 3 — 390 К.

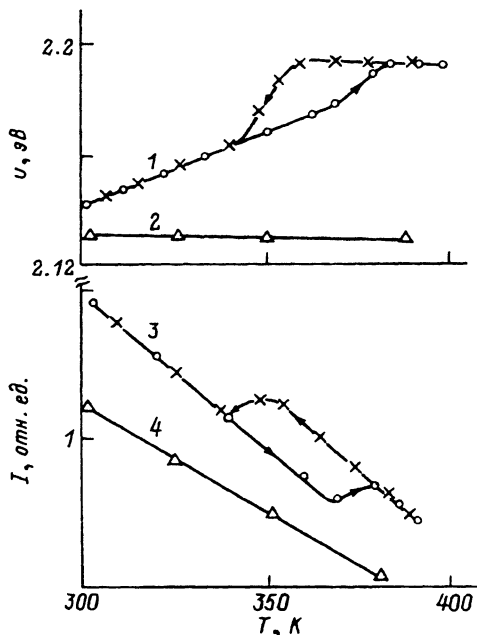


Рис. 2. Температурные зависимости энергии излучательного перехода S_1-S_0 молекулы Р6Ж в сополимере ВДФ/ТрФЭ (70/30) (1) и в ПММА (2) и температурные зависимости интенсивности полосы флуоресценции Р6Ж в сополимере ВДФ/ТрФЭ (70/30) (3) и в ПММА (4).

фазового перехода и обнаруживает температурный гистерезис при фазовом переходе, который коррелирует с ходом температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сополимере 70/30 [7]. Подобный гистерезис наблюдался при температурных измерениях спектров полос поглощения S_0-S_1 , причем скачок Δu в области фазового перехода для спектров поглощения и спектров флуоресценции был одного знака. Это указывает на увеличение энергии уровня S_1 в молекуле родамина 6Ж при фазовом переходе. Следует отметить, что энергия уровня S_2 при измерении спектров поглощения Р6Ж уменьшалась [1].

На рис. 2 (кривая 3) представлена температурная зависимость интенсивности полосы флуоресценции Р6Ж для sensibilizированной пленки сополимера. Как видно из этого рисунка, в области фазового перехода при $T = 375 \text{ К}$ наблюдается anomальное возгорание флуоресценции, что связано, по-видимому, с тем, что при фазовом переходе изменяется соотношение констант скоростей безызлучательных и излучательных процессов.

Обнаруженные эффекты anomального поведения спектра флуоресценции Р6Ж в sensibilizированном полимере не связаны с изменением спектральных характеристик красителя с повышением температуры, так как они точно коррелируют со структурными превращениями полимера. Кроме того, для сравнения исследовался спектр флуоресценции Р6Ж в

полярном полиметилметакрилате (ПММА), не испытывающем фазового перехода. В ПММА имеет место монотонное снижение интенсивности полосы флуоресценции во всем температурном интервале без заметного ее сдвига по длинам волн (рис. 2, кривые 2,4). Значительные изменения интенсивности полосы флуоресценции с повышением температуры для пленок ПММА и ВДФ/ТрФЭ связаны с дезактивацией возбужденного состояния молекулы за счет относительного увеличения скорости безызлучательных процессов.

Список литературы

- [1] Verkhovskaya K.A., Bune A.V., Fridkin V.M., Legrand J.F. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 24. P. 2532-2534.
- [2] Верховская К.А., Фридкин В.М. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1105-1107.
- [3] Верховская К.А., Бунэ А.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1659-1664.
- [4] Verkhovskaya K.A., Fridkin V.M., Bune A.V., Legrand J.F. // Ferroelectrics. 1992. V. 135. P. 7-15.
- [5] Hermann J.P., Ducning J. // Optics communications. 1972. V. 6. P. 101-104.
- [6] Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Данилова В.И. // ЖПС. 1980. Т. 33. С. 842-845.
- [7] Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. The Applications of Ferroelectric Polymers. Glasgow and London, 1988. 387 p.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
26 марта 1993 г.

УДК 538.113; 539.89

© Физика твердого тела, том 35, № 8, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 8, 1993

ЭПР ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ФТОРОСИЛИКАТА МАГНИЯ

С.Н.Лукин, А.Д.Прохоров

Кристалл фторосиликата магния принадлежит к большому классу кристаллов с общей формулой $M^{II}M^{IV}F_6 \cdot H_2O_1$, где M^{II} — ион двухвалентного металла (Zn, Mg, Mn, Co, Ni, и т.д.), M^{IV} — ион четырехвалентного металла (Si, Zr, Ti...). Структура таких кристаллов состоит из октаэдрических комплексов $[M^{II} \cdot 6H_2O]^{2+}$ и $[M^{IV}F_6]^{2-}$, образующих ромбоэдрически искаженную структуру типа CsCl. Комплексы $[M^{IV}F_6]^{2-}$ обычно имеют правильную форму, а комплексы $[M^{II}6H_2O]^{2+}$ имеют искажение типа растяжения или сжатия по оси $\bar{3}$. Всестороннему исследованию этих модельных кристаллов посвящено множество работ еще и потому, что их структуры претерпевают фазовые переходы (ФП) как с изменением симметрии (ФП первого рода), так и без изменения симметрии (ФП второго рода) [1-5]. Кристаллы могут быть легко выращены и в силу изоморфности позволяют вводить в них парамагнитные примеси в произвольных концентрациях, что удобно для исследования электронного парамагнитного резонанса.

Кроме прочих достоинств, рассматриваемые кристаллы имеют рекордно большую объемную сжимаемость и существенную анизотропию