

УДК 537.226

© 1991

## СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*К. А. Верховская, А. В. Бунэ*

Осуществлена спектральная сенсibilизация сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) различными красителями. Это позволило наблюдать фотоэлектрическую чувствительность окрашенных сополимеров в видимой и ИК-областях спектра. Обнаружен структурно-оптический эффект, заключающийся в том, что введенный краситель изменяет свой спектр поглощения при структурном фазовом переходе в сегнетоэлектрическом полимере.

Явление оптической сенсibilизации хорошо изучено и наиболее полно применено для расширения спектрального диапазона фотографической чувствительности фотоматериалов [1]. В качестве сенсibilизаторов используются органические красители, обеспечивающие появление фотоэлектрической чувствительности в длинноволновых областях спектра [2]. В данной работе с целью создания примесной полосы поглощения и фотопроводимости в видимой и ИК-областях спектра осуществлена спектральная сенсibilизация сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) различными красителями. Так как край собственного поглощения сополимеров ВДФ/ТрФЭ находится в вакуумной УФ-области ( $< 170$  нм) и неокрашенные пленки не обладают заметной фоточувствительностью, то задача спектральной сенсibilизации сополимера представляется весьма актуальной. Исследование сенсibilизированных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ представляет интерес и с точки зрения влияния структурного фазового перехода полимера на электронные спектры поглощения красителя.

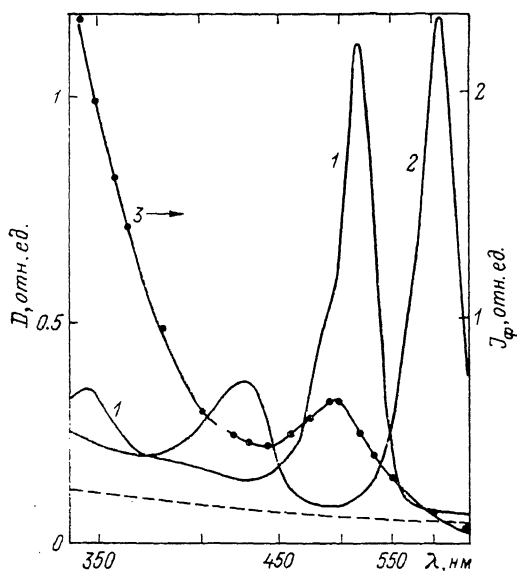
В качестве объектов исследования были использованы сополимеры ВДФ/ТрФЭ фирмы «Atochem» (Франция) с различным содержанием ВДФ (70/30, 60/40, 55/45), структура и сегнетоэлектрические свойства которых подробно изучены [3-6]. Известно, что с увеличением содержания ВДФ в сополимере от 55 до 70 моль % фазовый переход из сегнетоэлектрической области в параэлектрическую смещается в сторону более высоких температур от 345 до 385 К, а температурный гистерезис расширяется. Величина спонтанной поляризации  $P_s$  в пленке сополимера с ростом содержания ВДФ увеличивается в основном в связи с тем, что дипольный момент мономерного звена ВДФ в 2 раза превышает дипольный момент мономерного звена ТрФЭ [6].

Сенсibilизированные пленки сополимера толщиной 10—20 мкм изготавливались путем полива совместного раствора сополимера и красителя в ацетоне. Концентрация красителя в пленке сополимера составляла  $\sim 1$  вес. %. Спектры оптического поглощения пленок и их температурные зависимости были сняты на спектрофотометре SPECORD M-40 в неполяризованном свете. Ошибка измерения сдвига полосы поглощения  $\Delta\lambda$  определялась спектральным разрешением прибора и составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  эВ. Для исследования фотопроводимости и объемного фотовольтаического эффекта (ОФЭ) на поверхности пленок напылялись полупрозрачные зо-

лотые электроды. Для изучения ОФЭ образцы предварительно заполнялись в электрическом поле  $E \approx 1$  МВ·см<sup>-1</sup>. Это позволило измерять фототоки в направлении спонтанной поляризации [001] и освещать пленку в том же направлении. Фотопроводимость измерялась при освещении пленки через монохроматор модулированным светом и наблюдалась в области от 350 до 1000 нм. Источником света служила ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-500 или аргоновый лазер ( $\lambda = 514$  нм).

## 1. Структурно-оптический эффект

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения пленки сополимера 70/30, окрашенного родамином 6Ж (Р6Ж) (кривая 1) и малахитовым зеленым (МЗ) (кривая 2). При температурных измерениях спектров пленок с Р6Ж и МЗ исследовалось поведение полос поглощения при 520 и 615 нм ( $S_1 \leftarrow S_0$  переход) и 350 и 425 нм ( $S_2 \leftarrow S_0$  переход) соответственно. Было обнаружено изменение положения уровней красителя в области сегнетоэлектрического фазового перехода сополимера. Как видно из рис. 2, температурные зависимости энергии оптических переходов



и МЗ исследовалось поведение полос поглощения при 520 и 615 нм ( $S_1 \leftarrow S_0$  переход) и 350 и 425 нм ( $S_2 \leftarrow S_0$  переход) соответственно. Было обнаружено изменение положения уровней красителя в области сегнетоэлектрического фазового перехода сополимера. Как видно из рис. 2, температурные зависимости энергии оптических переходов

Рис. 1. Спектры поглощения сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30), неокрашенного (штриховая линия), сенсibilизированного красителями Р6Ж (1) и МЗ (2). Спектральная зависимость фототока для сополимера с Р6Ж (3).  $T = 300$  К.

и ( $T$ ) обнаруживают температурный гистерезис при фазовом переходе. Этот гистерезис коррелирует с ходом температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сополимере 70/30 [4] и подтверждает наличие фазового перехода первого рода. Обнаруженный эффект в сенсibilизированных поли-

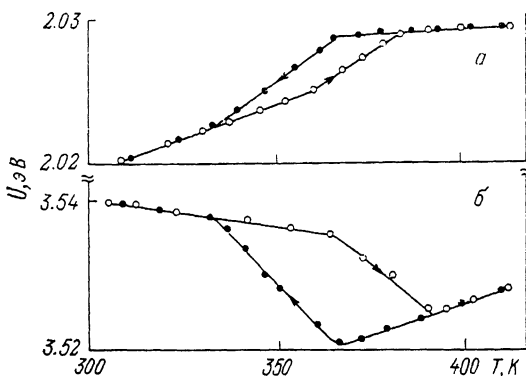


Рис. 2. Температурные зависимости энергии оптического перехода МЗ ( $\lambda = 615$  нм) (а) и Р6Ж ( $\lambda = 370$  нм) (б) в сополимере ВДФ/ТрФЭ (70/30).

мерах не связан с изменением спектральных характеристик красителя с повышением температуры, так как он точно коррелирует со структурными превращениями полимера.

2. Влияние фазового перехода на спектр цианинового красителя в сополимерах ВДФ/ТрФЭ с различным содержанием ВДФ

Для более полного исследования структурно-оптического эффекта использовался тиакварбоцианиновый краситель (ТЦК) с максимумом поглощения в спиртовом растворе при  $\lambda = 840$  нм (коэффициент экстинкции  $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Известно, что тиакварбоцианиновые красители образуют ассоциаты при высоких концентрациях в растворах [1, 7].

На рис. 3 (кривая 1) представлен спектр оптического поглощения красителя в сополимере 70/30, находящемся в сегнетоэлектрической фазе при  $T = 300$  К. Полосы поглощения при  $\lambda = 470$  и  $840$  нм принадлежат ассоци-

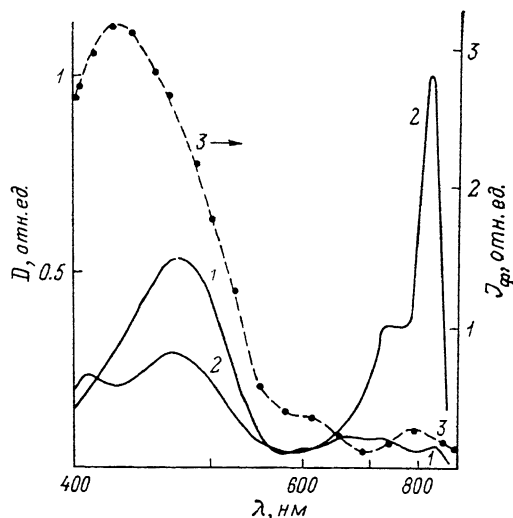


Рис. 3. Спектры поглощения сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30), сенсибилизированного ТЦК, при  $T = 300$  (1) и  $400$  К (2). Спектральная зависимость фототока для сополимера с ТЦК (3) при  $T = 300$  К.

атам и мономерным молекулам красителя соответственно. Видно, что краситель находится преимущественно в форме ассоциатов. Кривая 2 на рис. 3 показывает поглощение ТЦК в пленке при переходе сополимера в параэлектрическую область при температуре выше температуры Кюри ( $T = 400$  К). При этом ТЦК находится в основной в мономерной форме. Таким образом, при фазовом переходе равновесие между двумя формами смещается в сторону мономерной, причем наблюдаемый эффект является обратимым. Как видно из рис. 3 и 4 (кривая 1), при размытом фазовом переходе из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую происходит по-

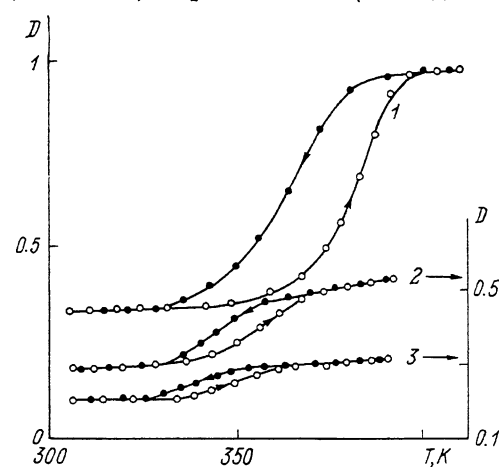


Рис. 4. Температурные зависимости оптической плотности  $D$  в мономерной полосе ТЦК ( $\lambda = 840$  нм) для сополимера ВДФ/ТрФЭ с разным содержанием ВДФ: 1 — 70/30, 2 — 60/40, 3 — 55/45.

степенное возрастание интенсивности полосы красителя в ИК-области и одновременное обесцвечивание образца сополимера 70/30 за счет уменьшения интенсивности полосы  $\lambda = 470$  нм в видимой области спектра. Для сравнения исследовался спектр ТЦК в полярном полиметилметакрилате (ПММА), не испытывающем фазового перехода. В ПММА краситель находится в основном в мономерной форме, и во всем температурном интервале имеет место незначительное линейное уменьшение интенсивности мономерной полосы, аналогичное поведению ТЦК в растворе хлорбензола [7].

На рис. 5 представлены спектры оптического поглощения ТКЦ в сополимере 60/40. В сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре (кривая 1), кроме полосы поглощения мономера ( $\lambda = 840$  нм), наблюдаются более интенсивные полосы поглощения при  $\lambda = 725$  и 685 нм, связанные с образованием *H*-агрегатов (по-видимому, димеров и тримеров соответственно). При фазовом переходе происходит трансформация всего спектра, о чем свидетельствуют отсутствие в парафазе (выше  $T_c$ ) полосы тримеров ( $\lambda = 685$  нм) и смещение равновесия между димерной и мономерной формами в сторону последней (рис. 5, кривая 2).

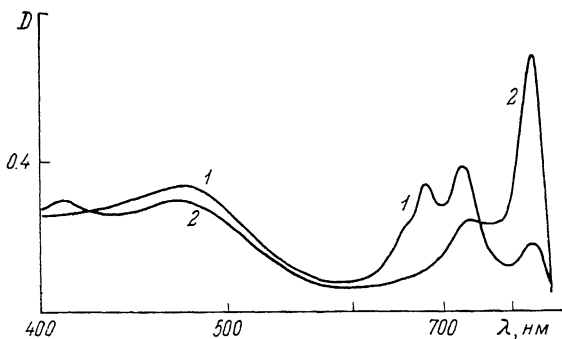


Рис. 5. Спектры поглощения сополимера ВДФ/ТрФЭ (60/40), сенсibilизированного ТКЦ, при  $T=300$  (1) и 390 К (2).

На рис. 4 приведены температурные зависимости интенсивности мономерной полосы красителя ( $\lambda = 840$  нм) в сенсibilизированных им сополимерах с различным содержанием ВДФ. Эффект изменения оптической плотности  $D$  при фазовом переходе резко уменьшается для пленок сополимера с меньшей концентрацией ВДФ (кривые 2, 3). Температурный гистерезис также уменьшается, и такое его поведение коррелирует с ходом температурной зависимости диэлектрической проницаемости для различных сополимеров [5, 6]. Уменьшение же структурно-оптического эффекта при фазовом переходе, связанное с понижением концентрации ВДФ в сополимере, по-видимому, объясняется изменением диполь-дипольного взаимодействия молекул красителя с полимерной средой, а также уменьшением спонтанной поляризации  $P_s$  сополимера.

### 3. Сенсibilизированная фотопроводимость и объемный фотовольтаический эффект

Появление фотоэлектрической чувствительности у сополимера, сенсibilизированного красителями РБЖ и ТКЦ, иллюстрируется рис. 1, 3 (кривые 3). Максимумы фототока наблюдаются в спектральной области поглощения красителей. Измеренная фотопроводимость для пленки, сенсibilизированной РБЖ,  $\sigma_f \approx 1.3 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при интенсивности света  $I = 0.25 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $\lambda = 514$  нм (темновая проводимость  $\sigma_t \approx 6 \times 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Возможный механизм возникновения фотопроводимости состоит во взаимодействии возбужденных молекул красителя с полимерной матрицей. При этом возбужденная светом молекула красителя акцентирует электрон из полимера, а образовавшаяся дырка движется в полимере до захвата глубокой ловушкой.

Полимерные сегнетоэлектрики, как и другие среды без центра симметрии, должны обнаруживать объемный фотовольтаический эффект [8]. Попытка обнаружить ОФЭ в поливинилиденфториде (ПВДФ) дала противоречивые результаты [9-11]. Наблюдение ОФЭ в неокрашенных пленках ПВДФ и его сополимеров затруднено в видимой области спектра из-за слабого поглощения света. В настоящей работе приведены экспериментальные результаты по исследованию ОФЭ в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ

(70/30), сенсibilизированных Р6Ж. В режиме короткозамкнутых электродов при освещении образца сополимера лучом лазера ( $\lambda = 514$  нм) наблюдался стационарный фотовольтаический ток  $J_{\text{фв}}$ . С увеличением интенсивности света  $J_{\text{фв}}$  растет. Направление  $J_{\text{фв}}$  определяется направлением спонтанной поляризации в заполяризованном образце. При переполаризации образца знак фотовольтаического тока меняется на обратный.

Примем для люкс-амперной характеристики фотовольтаического тока выражение [12]

$$J_{\text{фв}} = k\alpha^* I, \quad (1)$$

где  $k$  — константа Гласса, являющаяся в общем случае компонентой фотовольтаического тензора. Подставляя в (1)  $\alpha^* \approx 1040$  см<sup>-1</sup> и значения  $I \approx 0.25$  Вт·см<sup>-2</sup> и  $J_{\text{фв}} = 7 \cdot 10^{-11}$  А·см<sup>-2</sup>, имеем  $k \approx 3 \cdot 10^{-13}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup>. В [10] для неокрашенных пленок ПВДФ фирмы «Kureha» было получено  $k \approx 10^{-13}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup>.

На рис. 6 приведена вольт-амперная характеристика фототока в сополимере с Р6Ж.  $J_{\text{фв}}$  измеряется отрезком, отсекаемым на оси ординат, а фотонапряжение  $V$ , соответствующее объемному фотовольтаическому эффекту, — отрезком, отсекаемым на оси абсцисс. Из этого рисунка видно, что для  $I \approx 0.25$  Вт·см<sup>-2</sup>  $J_{\text{фв}}$  индуцирует в пленке толщиной  $d = 50$  мкм фотонапряжение  $V \approx 0.1$  В  $\ll E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны).

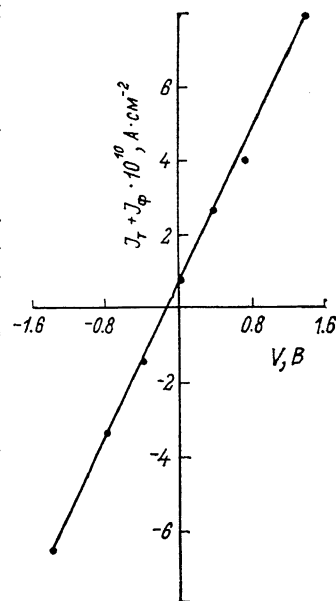


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика фототока для образца сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) толщиной  $d = 50$  мкм, сенсibilизированного Р6Ж.  $I = 0.25$  Вт·см<sup>-2</sup>,  $T = 300$  К.

Это не противоречит существованию ОФЭ [8]. Связь между плотностью фотовольтаического тока  $J_{\text{фв}}$  в закороченном образце и фотонапряжением  $V$  в режиме разомкнутых электродов дается (2)

$$V = \frac{l J_{\text{фв}}}{\sigma_x + \sigma_{\text{ф}}}, \quad (2)$$

где  $l$  — расстояние между электродами. Согласно (2),  $V$  прямо пропорционально  $l$  и в достаточно толстых пленках должно превысить  $E_g$ .

Таким образом, характер обнаруженного структурно-оптического эффекта в значительной степени определяется строением молекул красителя, возможностью их ассоциации, а также сегнетоэлектрическими свойствами полимерной матрицы. Введение красителей в полимерный сегнетоэлектрик позволяет также сенсibilизировать фотопроводимость и реализовать объемный фотовольтаический эффект в сополимерах ВДФ/ТрФЭ.

Авторы признательны Ж. Леграну за предоставленные гранулы сополимера и В. М. Фридкину за полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980. 672 с.
- [2] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Под ред. Т. М. Лифшица. М., 1962. 520 с.
- [3] Wang T. T., Herbert J. M., Glass A. M. The Applications of Ferroelectric Polymers. Glasgow and London, 1988. 387 p.
- [4] Legrand J. F. // Ferroelectrics. 1989. V. 91. P. 303—317.

- [5] Tajitsu Y., Ogura H., Chiba A., Furukawa T. // *Jan. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 4. P. 554—560.
- [6] Legrand J. F., Lajzerowicz J., Berge B., Delzenne P., Macchi F., Bourgaux-Leonard C., Wicker A., Kruger J. K. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 78. P. 151—159.
- [7] Авдеева В. И., Альперович М. А. // *Успехи научной фотографии*. 1984. Т. 22. С. 84—90.
- [8] Фридкин В. М. *Фотосегнетоэлектрики*. М., 1979. 264 с.
- [9] Верховская К. А., Данц Р., Фридкин В. М. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 7. С. 2198—2200.
- [10] Odgen T. R., Gookin D. M. // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 45. N 9. P. 995—997.
- [11] Micheron F. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 47. N 1. P. 67—68.
- [12] Glass A. M., von der Linde D., Negran T. J. // *J. Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 24. N 4. P. 233—236.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
25 октября 1990 г.