

Рис. 4. Температурные зависимости фотопроводимости образца 2 в отожженном состоянии (А) и после его освещения в течение четырех часов в вакууме (В). Измерения проводились при освещении пленки светом с энергией кванта $h\nu = 1.8$ эВ и интенсивностью $I = 6 \cdot 10^{14}$ см⁻²·с⁻¹

образца 2 после его длительного освещения в атмосфере (кривая 2 на рис. 1), возможно, объясняется увеличением вклада дырочной составляющей проводимости, так же как и в рассмотренных выше образцах *p*-типа.

Авторы выражают благодарность д-ру Х. Меллу за предоставление для исследований образцов микрокристаллического кремния.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России — фундаментальные исследования».

Литература

1. Hsiang-na Liu, Ming-de Xu // Solid State Commun. 1986. **58**, No. 9. P. 601.
2. Roca i Cabarrocas P., Brenot R., Bulkin P. et al. // J. Appl. Phys. 1999. **86**, No. 12. P. 7079.
3. Fluckiger R., Meier J., Goetz M., Shah A. // J. Appl. Phys. 1995. **77**, No. 2. P. 712.
4. Казанский А.Г., Козлов С.Н., Мелл Х., Фориш П.А. // Письма в ЖТФ. 2000. **26**, № 10. С. 17.
5. Staebler D.L., Wronsky C.R. // Appl. Phys. Lett. 1977. **31**. P. 292.
6. Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C. // Phys. Rev. 1985. **B32**. P. 23
7. Lips K., Kanschak P., Will D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. **227–230**. P. 1021.
8. Finger F., Muller J., Malten C. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. **266–269**. P. 511.
9. Martins R., Ferreira I., Fortunato E. // Solid State Phenomena. 1995. **44–46**. P. 299.

Поступила в редакцию
23.05.01

УДК 541.37:541.1:541.183.03

ШТАРКОВСКИЕ СДВИГИ ПОЛОСЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

В. Б. Зайцев, Г. С. Плотников, С. А. Руднева

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: vz@hofme.phys.msu.su

Экспериментально исследованы сдвиги спектра флуоресценции молекул красителя, адсорбированных в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блоджетт поливинилиденфторида с трифторэтиленом. Обсуждаются возможные механизмы этих явлений. С применением теории Ландау получены выражения, описывающие температурную зависимость положения максимума спектра флуоресценции молекул красителя, внедренных в пленку. Продемонстрировано хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическими оценками.

В последние годы в связи с дискуссией о возможности сегнетоэлектричества в тонких пленках большой интерес исследователей вызывают упорядоченные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), приготовленные из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ) [1, 2]. В таких пленках наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход в районе точки Кюри, растянутый из-за неоднородности пленки [3].

Следует отметить, что ранее в течение многих

лет исследовались только достаточно толстые (порядка 1 мкм и более) «наливные» пленки сополимеров ПВДФ [4, 5], которые не являются изначально упорядоченными. Технология их поляризации требует предварительного выдерживания в сильном электрическом поле перед каждым повторным экспериментом, в чем нет необходимости при работе с ленгмюровскими пленками, структура и ориентация которых закладывается в момент создания.

Появление ленгмюровских пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ) вновь привлекло внимание исследователей к этому материалу благодаря возможности создания по новой технологии очень тонких пленок с хорошо организованной структурой. Весьма эффективным способом изучения структурных перестроек в таких системах является используемый нами метод флуоресцентных молекулярных зондов [6]. При допировании сегнетоэлектрической полимерной матрицы органическими красителями наблюдается ряд интересных эффектов. Они связаны с взаимодействием электронной подсистемы молекул красителя с локальным полем сегнетоэлектрика и проявляются в изменении спектральных характеристик красителя при переходе матрицы из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Молекула красителя, таким образом, может рассматриваться как зонд или датчик этого поля. Допирование сегнетоэлектрического материала органическими красителями, в принципе, дает возможность измерения поля, связанного со спонтанной поляризацией, и позволяет проследить изменения, происходящие в сополимере.

При фазовом переходе в сегнетоэлектрической ЛБ-пленке меняются практически все характеристики флуоресценции внедренных молекул красителя: положение спектра, поляризация излучения, неоднородное уширение спектра и др. В настоящей работе подробно изучены штарковские сдвиги спектров флуоресценции молекул красителей в сегнетоэлектрической ЛБ-пленке в ходе фазового превращения.

Исследовались образцы сополимера ПВДФ/ТрФЭ (70:30 мол.%), представляющего собой цепочку $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n(-\text{CHF}-\text{CF}_2-)_m$, содержащую соответственно n и m мономеров. Слои сополимера (40 монослоев) наносились по методу Ленгмюра-Шефера на подложки из кварцевого стекла. Мономолекулярные слои переносились на подложку с поверхности воды при комнатной температуре. Поверхностное давление составляло 5 мН/м. В этих условиях формируется плотноупакованный монослой β -фазы сополимера толщиной 0.5 нм. Таким образом, общая толщина полученных пленок составляла 20 нм.

Изучались спектры флуоресценции пленок сополимера, в которые вводился краситель родамин 6Ж (Р6Ж) или антрацен из спиртового раствора концентрацией 10^{-3} моль/л. Спектры регистрировались с помощью автоматизированного спектрофлуориметра на базе двойного монохроматора МДР-6. Образцы освещались ксеноновой лампой ДКСЛ-1000 через светосильный монохроматор МДР-12.

Температурная зависимость длины волны, соответствующей максимуму флуоресценции молекул

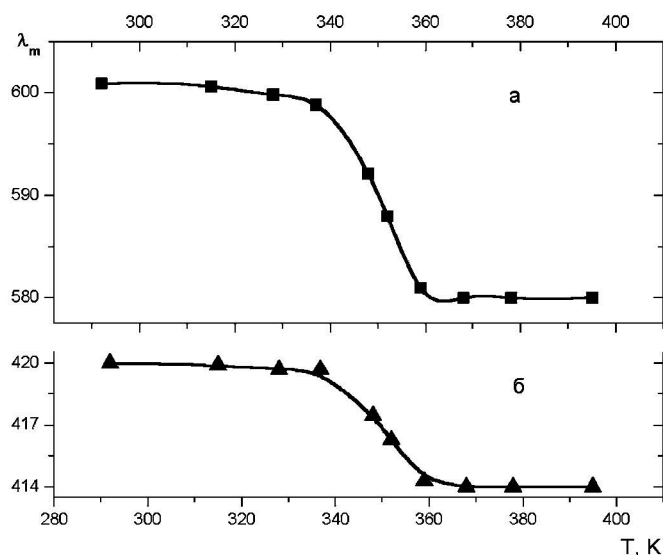


Рис. 1. Температурные зависимости длины волны λ_m , соответствующей максимуму флуоресценции родамина 6Ж (а) и антрацена (б), адсорбированного в пленке ЛБ ПВДФ/ТрФЭ (40 монослоев). Длина волны возбуждения $\lambda_e = 480$ нм для родамина и 400 нм для антрацена

Р6Ж в пленке ПВДФ/ТрФЭ толщиной 40 монослоев (рис. 1, а), показывает, что при изменении температуры на ~ 20 К в районе точки Кюри сегнетоэлектрической пленки происходил сильный (на 20 нм) сдвиг максимума спектра в коротковолновую область. Величина этого эффекта зависела от вида органических молекул, внедренных в пленку.

Температурный сдвиг полосы флуоресценции может быть вызван несколькими причинами. Во-первых, адсорбированные в порах пленки молекулы красителя находятся в состояниях, соответствующих достаточно глубоким минимумам потенциальной энергии, фиксирующим ориентацию молекул. Как показано в работе [6], в результате межмолекулярной поворотной-колебательной релаксации адсорбированных молекул, которая происходит сразу после их оптического возбуждения, могут наблюдаться сильные сдвиги максимума флуоресценции в области температур, при которых становятся сравнимыми время жизни τ возбужденного состояния молекул и время их ориентационно-колебательной релаксации τ_r . Однако для Р6Ж в полимерной матрице соответствующий температурный диапазон лежит существенно ниже исследованного в настоящей работе. Так что в этом случае ориентационная релаксация молекулы полностью завершена к моменту ее перехода из возбужденного в основное состояние с излучением кванта флуоресценции. Для контроля был проведен эксперимент с тем же красителем на нейтральной кварцевой подложке. Величина сдвига полосы флуоресценции в используемом температурном диапазоне для такой системы не превышала 1 нм.

Второй возможной причиной сдвига спектра флуоресценции молекул-зондов при фазовом переходе может быть изменение стерических взаимодействий

вий этих молекул с матрицей, которое происходит в результате изменения периода кристаллической решетки, а также поворотов звеньев полимерной цепи в ЛБ-пленке. Все это может приводить к их частичной переориентации. Влияние переориентации молекул красителя на положение максимума спектра флуоресценции, детально оцененное в [7], оказалось незначительным.

Наиболее вероятной причиной наблюдавшегося сильного сдвига полосы флуоресценции может быть штарковский сдвиг электронных уровней в молекуле красителя [8] под действием изменяющегося локального электрического поля, в котором находится молекула. Причиной сдвига спектра является то, что в силу разной электронной плотности основного и возбужденного состояний молекулы, отвечающих за наблюдаемый оптический переход, их энергии изменяются во внешнем электрическом поле на разную величину. В том случае, когда эти изменения приводят к росту энергии перехода, наблюдается коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции — см. рис. 2.

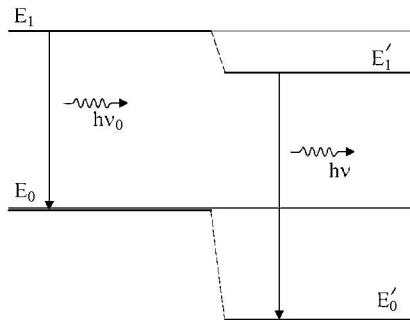


Рис. 2. Схема, демонстрирующая изменение энергии основного и возбужденного состояний молекулы органического красителя в электрическом поле

В результате волновое число оптического перехода ν изменяется на величину

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{hc} \left(\Delta\mu \mathbf{E} + \frac{1}{2} \Delta\alpha E^2 \right), \quad (1)$$

где $\Delta\mu$ и $\Delta\alpha$ — соответственно изменения дипольного момента и поляризуемости молекулы при возбуждении, в первом приближении не зависящие от локального электрического поля \mathbf{E} , в котором находится молекула. В работе [7] показано, что для исследованных пленок первым членом в формуле (1) можно пренебречь по сравнению со вторым, а также оценено изменение локального поля в наливной полимерной пленке при сегнетоэлектрическом переходе, которое составило $\Delta E \approx (2.2-2.5) \cdot 10^9$ В/м.

Наши данные показывают, что в упорядоченных ЛБ-пленках изменение локального поля при фазовом переходе более значительно. Полученная из величины сдвига максимума флуоресценции Р6Ж (см. рис. 1, а) величина ΔE при фазовом переходе более чем в полтора раза превышает аналогичную

величину для наливных пленок [7] и составляет $\Delta E \approx 4 \cdot 10^9$ В/м. Молекулы антрацена, в отличие от Р6Ж, имеют существенно меньшие величины $\Delta\alpha$ и $\Delta\mu$ и, следовательно, менее чувствительны к изменению локальных электрических полей. Для них сдвиг спектра во время фазового перехода лежал в пределах 5 нм (см. рис. 1, б).

В монокристаллических телах сегнетоэлектрический фазовый переход осуществляется скачком. В ленточных же пленках ПВДФ/ТрФЭ этот фазовый переход наблюдается в широком интервале температур, составляющем несколько десятков градусов, что, по всей вероятности, связано с тем, что кристаллиты разных размеров претерпевают фазовый переход при различных температурах. Параметром порядка этого сегнетоэлектрического перехода является вектор электрической поляризации \mathbf{P} [4]. Именно его вклад в свободную энергию определяет возникновение сегнетоэлектрического состояния. При уменьшении толщины пленки (переход к двумерному мономолекулярному слою) вклад спонтанной поляризации в свободную энергию может сильно измениться. Для тонких пленок часто бывает трудно разделить фазовые превращения на переходы первого и второго рода, однако особенности фазового перехода в исследованных структурах позволяют применить для его описания теорию Ландау, конкретизированную В.Л. Гинзбургом для сегнетоэлектриков [9, 10].

В этой феноменологической теории вблизи точки фазового перехода термодинамический потенциал сегнетоэлектрика рассматривается как функция компонента параметра порядка P :

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6, \quad (2)$$

где α, β, γ — не зависящие от температуры коэффициенты Ландау. Равновесные свойства сегнетоэлектрика можно определить путем вычисления равновесных значений α, β, γ и P_e из условий минимума термодинамического потенциала (2).

Наряду с тривиальным решением $P_e = 0$ имеем:

$$P_e = \frac{-\beta}{2\gamma} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4\gamma^2} - \frac{\alpha}{\gamma} (T - T_0)}. \quad (3)$$

Для описания нашего эксперимента подходят значения $\beta < 0$, $\gamma > 0$. В этом случае даже при $T > T_0$ помимо тривиального решения $P_e = 0$ существуют ненулевые решения P_e , соответствующие локальным минимумам термодинамического потенциала. Решение $P_e = 0$ становится единственным и определяет минимум функции Φ лишь при температуре выше T_1 , которая находится согласно выражению

$$T_1 = \frac{\beta^2}{4\alpha\gamma} + T_0. \quad (4)$$

Из формул (3), (4) легко получить решения при $\beta < 0$:

$$\begin{cases} T \leq T_1; & P_e^2 = \sqrt{\frac{\alpha(T_1 - T_0)}{\gamma}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}} \right), \\ T > T_1; & P_e = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Определение величины локального электрического поля, действующего на молекулу красителя со стороны сегнетоэлектрической полимерной матрицы, можно провести на основе микроскопической теории. Нетрудно показать, что локальное электрическое поле в некоторой точке внутри ЛБ пленки может быть представлено как

$$E_{\text{loc}} = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (6)$$

— поле Лоренца, которое создается зарядами внутренней поверхности воображаемой сферической полости, окружающей выбранную точку, где величина P для сегнетоэлектриков в основном определяется спонтанной поляризацией.

Для получения зависимости величины штарковского сдвига спектра флуоресценции красителя от температуры, подставив (5) и (6) в (1), имеем:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_0 + \frac{1}{hc} \left\{ \frac{\Delta\mu}{3\epsilon_0} \left[\sqrt{\frac{\alpha(T_1 - T_0)}{\gamma}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}} \right) \right]^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{\Delta\alpha}{9\epsilon_0^2} \sqrt{\frac{\alpha(T_1 - T_0)}{\gamma}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

С позиций современной теории фазовых переходов феноменологическая теория Ландау неточна, так как не полностью учитывает резкий рост флуктуаций параметра порядка при приближении к точке Кюри. Для точного описания происходящих при этом явлений требуется обращение к неравновесной термодинамике и корреляционному анализу. Однако известно, что область, где отклонения от модели Ландау значительны, в большинстве случаев является весьма узкой. Поэтому простая модель Ландау с успехом может применяться для описания сегнетоэлектрических фазовых переходов, что в нашем конкретном случае подтверждается приведенными ниже экспериментальными данными.

На рис. 3 приведены экспериментальные точки температурной зависимости волнового числа, соответствующего максимуму спектра флуоресценции Р6Ж в ЛБ-пленке ПВДФ/ТрФЭ. На экспериментальный график наложена кривая, полученная с применением изложенной выше модели. При этом использованы значения параметров $\alpha = 1.12 \times 10^8$ Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹ и $\gamma = 8 \cdot 10^{30}$ Дж·Кл⁻⁶·м⁹.

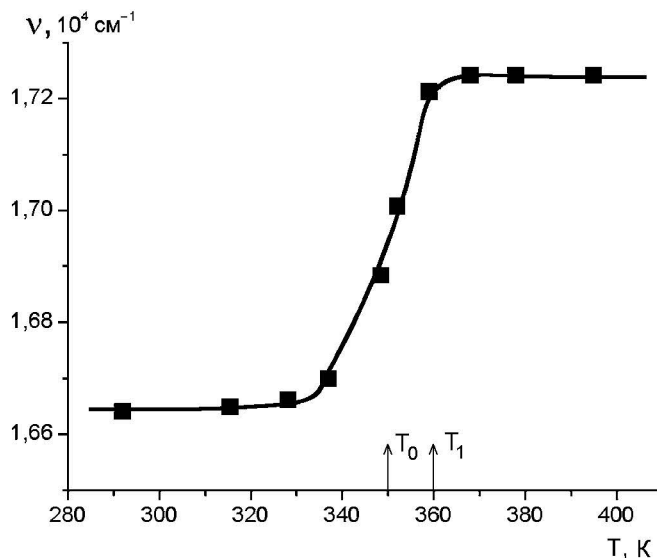


Рис. 3. Температурная зависимость волнового числа, соответствующего максимуму флуоресценции родамина 6Ж, адсорбированного в пленке ЛБ ПВДФ/ТрФЭ (экспериментальные точки наложены на теоретическую кривую)

Хорошее количественное совпадение расчетной кривой и экспериментальной зависимости доказывает применимость феноменологической модели Ландау для описания фазового перехода в ЛБ-пленках ПВДФ/ТрФЭ.

Таким образом, в настоящей работе нам удалось показать влияние сегнетоэлектрического фазового перехода в ЛБ-пленках на спектры флуоресценции внедренных в них молекул органических красителей, в рамках феноменологического подхода Ландау получить выражения, описывающие температурную зависимость положения максимума спектра флуоресценции, и продемонстрировать хорошее согласие теоретических оценок с экспериментальными данными для двумерных сегнетоэлектрических систем.

Сильное влияние состояний поляризации исследованных пленок на оптические характеристики внедренных в пленки молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для микро- и наноэлектроники, для нелинейной оптики.

Авторы выражают глубокую признательность профессору В.Ф. Киселеву и С.П. Палто за полезное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ «Интеграция», «Университеты России — фундаментальные исследования» и «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (в рамках темы «Поверхностные атомные структуры»).

Литература

1. Bune A., Ducharme S., Fridkin V. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. **67**, No. 26. P. 3975.
2. Sorokin A., Palto S., Blinov L., Fridkin V., Yudin S. // Mol. Mater. 1996. **6**. P. 61.

3. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Пестова С.А. и др. // Хим. физика. 2000. № 5. С. 86.
4. Furukawa T. // Phase Transit. 1989. **18**. Р. 143.
5. Верховская К.А. // Кристаллография. 1994. **39**, № 5. С. 239.
6. Беспалов В.А., Зайцев В.Б., Левшин Л.В. и др. // Журн. прикл. спектр. 1992. **56**, № 5–6. С. 787.
7. Блинов Л.М., Верховская К.А., Палто С. и др. // Кристаллография. 1996. **41**, № 2. С. 328.

8. Зайцев В.Б., Жидомирова С.Г., Плотников Г.С. // Хим. физика. 1990. **9**, № 4. С. 485.
9. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983.
10. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Л.: Наука, 1985.

Поступила в редакцию
06.07.01

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.515.2

О МЕХАНИЗМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ ВЕЛИЧИНЫ ДИАМЕТРА ЯДРА ИНТЕНСИВНЫХ КОНВЕКТИВНЫХ ВИХРЕЙ

Е. П. Анисимова, А. А. Сперанская

(кафедра физики моря и вод суши)

Обсуждаются результаты лабораторных исследований структуры воздушных интенсивных конвективных вихрей. Выявлен механизм тепло- и влагообмена, обуславливающий колебания величины диаметра ядра вихрей рассматриваемого класса.

В работах [1–3] обсуждались результаты экспериментальных исследований полей скорости, температуры и влажности в атмосферных интенсивных конвективных вихрях (ИКВ). Исследования выполнены на модельных вихрях, по ряду термогидродинамических критериев подобных различным стадиям развития природных тропических циклонов [4]. В ходе экспериментов было отмечено, что диаметр ядра вихря (его центральной части) подвержен квазипериодическим изменениям. Для оценки периода этих изменений была использована киносъемка поперечных разрезов модельных вихревых систем на различных горизонтах. В результате обработки кинокадров получены цифровые ряды значений диаметра ядра вихрей, по которым построены функции спектральной плотности колебаний величины диаметра. Пример такой функции приведен на рис. 1. Четко выраженный максимум на частоте 0.8 Гц, как будет показано ниже, обусловлен своеобразными особенностями процессов тепло- и влагообмена в ИКВ.

В работах [1–3] исследовались осредненные и пульсационные значения составляющих скорости, температуры и влажности. Пример радиальных распределений дисперсии пульсаций этих величин в ИКВ, нормированных на их максимальные значения, приведен на рис. 2. Ближе всего к центру вихря расположен максимум дисперсии температуры (σ_t^2) и влажности (σ_e^2); максимум дисперсии тангенциальной составляющей скорости ($\sigma_{v\varphi}^2$)_{max} наблюдается на расстоянии, близком к радиусу, соответствующему максимальным скоростям; максимум

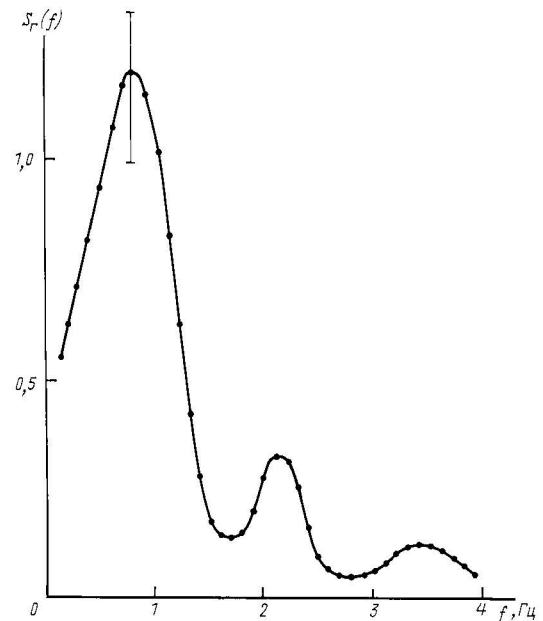


Рис. 1. Пример функции спектральной плотности колебаний диаметра ядра ИКВ влажного типа

интенсивности радиальной составляющей скорости (σ_{vr}^2)_{max} локализуется на радиусах, превышающих r_{max} . В области радиусов, где наблюдаются максимумы величин $\sigma_{v\varphi}$ и σ_{vr} , значения σ_t и σ_e малы. Это обстоятельство свидетельствует о том, что пульсации температуры и влажности во влажном ИКВ обусловлены не динамическими факторами — они должны иметь другую природу.

Анализ структуры поля осредненных значений температуры и влажности в вихрях, для которых тепловое число Фруда $Fr^* < 0.065$, выполнен